

**Versuche zur Darstellung von perlschnurartigen
Kohlenwasserstoffen mit Durol als Ringbaustein
und
die Synthese und das osmotische Verhalten von
Perlschnurverbindungen mit stickstoffhaltigen
Atombrücken zwischen den Ringbausteinen**

Alfred Hofer



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555216_0082

Versuche zur Darstellung von perlschnurartigen
Kohlenwasserstoffen mit Durol als Ringbaustein

und

die Synthese und das osmotische Verhalten von
Perlschnurverbindungen mit stickstoffhaltigen
Atombrücken zwischen den Ringbausteinen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Alfred Hofer

aus

München

Dezember 1958

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: **25. FEB. 1959**

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meiner lieben Braut (†)

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Universitäts-Laboratorium in München in der Zeit von Mai 1955 bis Mai 1958 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages,

der die Anregung zu dieser Arbeit gab, danke ich herzlich für sein stetes Entgegenkommen und die mir jederzeit gewährte Unterstützung, sowie für die mir gegebenen Ratschläge.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Huisgen und Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab für die Förderung meiner Ausbildung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zur Einführung	1
Theoretischer Teil	2
A. Versuche zur Darstellung von perlschnurartigen Kohlenwasserstoffen mit Durol als Ringbaustein	2
I. Versuche zur Darstellung von ausschliesslich Durolkerne enthaltenden Perlschnurmolekülen	2
1. Versuchsplanung	2
2. Darstellung von 1,4-Didurylbutan als Zwischenverbindung ...	3
3. Versuch zur Verlängerung des 1,4-Didurylbutanmoleküls zum dreigliedrigen und viergliedrigen Perlschnurmolekül ...	6
4. Weitere Versuche zur Substitution der beiden Durolkerne des 1,4-Didurylbutans	8
5. Die Einwirkung von Terephthalylchlorid auf das 1,4-Didurylbutan	10
II. Versuche zur Angliederung von zwei Durolkernen an Anthracen als Mittelbaustein	11
1. Allgemeines	11
2. Versuch der Umsetzung von Durol mit 9,10-Dihydro- anthracen-9,10-dicarbonsäuredichlorid	11
3. Versuch der Umsetzung von Durol mit Anthracen-9,10-di- carbonäuredichlorid	13
4. Versuche der Umsetzung von Acetodurol mit 9,10-Dihydro- anthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester	14
Zusammenfassung der Ergebnisse	17
B. Die Synthese und das osmotische Verhalten von Perlschnurverbindungen mit stickstoffhaltigen Atombrücken zwischen den Ringbausteinen ...	18
I. Versuchsplanung (1. und 2.)	18
II. Synthetische Versuche	19
1. Versuche mit Terephthalaldehyd als mittleren Ringbaustein ..	19
2. Versuche mit Chlorderivaten des p-Phenylendiamins als mittleren Ringbaustein	20
a) geradkettige Verbindungen	21
b) verzweigt-kettige Verbindungen	22

3. Darstellung von Perlschnurmolekülen mit Benzidin oder seinen Chlorderivaten als mittleren Ringbaustein	23
4. Darstellung von Perlschnurverbindungen mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan und seinem Chlorderivat als mittleren Baustein	25
III. Kryoskopische Untersuchungen	26
1. Die Ausführungen der Messungen	26
2. Diskussion der Ergebnisse	34
Praktischer Teil (A)	35
1. Zur Darstellung der γ -Duryl- γ -ketobuttersäure	35
2. Versuch der Reduktion der γ -Duryl- γ -ketobuttersäure zur γ -Durylbuttersäure nach der Methode von Huang Minlon . . .	35
3. Versuch zur Darstellung des γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorids	35
4. Darstellung des 1,4-Didurylbutandion-1,4	37
a) aus Durol und intermediär gebildetem γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorid nach Friedel-Crafts	37
b) aus 2 Molekülen Durol und Bernsteinsäuredichlorid über eine Friedel-Crafts-Synthese	37
5. Versuche zur Darstellung des Hydrazons des 1,4-Didurylbutandions-1,4	38
6. Darstellung des 1,4-Didurylbutandiols-1,4 über die Reaktion des 1,4-Didurylbutandions-1,4 mit Lithiumalanat in Äther . .	39
7. Versuch zur Darstellung des 1,4-Didurylbutans aus 1,4-Didurylbutandion-1,4 nach der Reduktionsmethode von Huang Minlon	39
8. Darstellung des 1,4-Didurylbutans durch Reduktion des 1,4-Didurylbutandiols-1,4 mit Kaliumjodid und unterphosphoriger Säure in Eisessig	40
9. Versuch zur Darstellung des dreigliedrigen Diketons VI aus 1,4-Didurylbutan und intermediär gebildetem γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorid nach Friedel-Crafts	41
10. Versuch zur Darstellung des Tetraketons IX aus 1,4-Didurylbutan und einem Überschuss des intermediär gebildetem γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorids nach Friedel-Crafts	42
11. Versuche zur Darstellung von p,p'-Dibrom-1,4-didurylbutan	43
12. Die Chlormethylierung des 1,4-Didurylbutans	45

13. Die Einwirkung von Phosgen auf 1,4-Didurylbutan unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion	45
14. Die Einwirkung von Terephthallylchlorid auf 1,4-Didurylbutan unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Synthese	46
15. Versuch zur Umsetzung von Durol mit 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäurechlorid nach Friedel-Crafts	46
16. Versuch zur Umsetzung von Durol mit Anthracen-9,10-dicarbonsäurechlorid nach Friedel-Crafts	47
17. Versuche zur Umsetzung von Acetodurol mit 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäuredimethylester über die Claisen-Kondensation	47
Praktischer Teil (B)	49
1. Darstellung des N,N'-Di-(2,5-dichlorphenyl)-2,5-dichlor-terephthalsäureamids	49
2. Versuch zur Reduktion der unter 1.) dargestellten Verbindung	49
3. Darstellung des Di-(2,5-dichlorphenylimino)-p-xylols (XIX)	50
4. Darstellung des ω,ω' -Di-(2,5-dichloranilino)-p-xylols (XX)	51
5. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-2,6-dichlor-p-phenylendiamins (XXI)	52
6. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-2,6-dichlor-p-phenylendiamins (XXII)	52
7. Darstellung des Di-(p-chlorbenzal)-tetrachlor-p-phenylen-diamins (XXIII)	53
8. Darstellung von Di-(p-chlorbenzyl)-tetrachlor-p-phenylen-diamin (XXIV.)	53
9. Darstellung des N,N,N',N'-Tetra-(p-chlorbenzyl)-p-phenylendiamins (XXVI)	54
10. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-benzidins (XXVIII)	54
11. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-3,3'-dichlorbenzidins (XXIX)	55
12. Darstellung von N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,3'-dichlorbenzidin (XXX)	55
13. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-3,5,3',5'-tetrachlorbenzidins (XXXI)	56
14. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,5,3',5'-tetrachlorbenzidins (XXXII)	56
15. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-p,p'-diaminodiphenylmethans (XXXIII)	57

	Seite
16. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-p,p'-diamino-diphenylmethans (XXXIV)	57
17. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-3,3'-dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethans (XXXV)	57
18. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,3'-dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethans (XXXVI)	58
Kryoskopische Messungen	59
1. Allgemeines	59
2. Tabellen der kryoskopisch erhaltenen Messwerte	59
Literaturverzeichnis	64

Zur Einführung

Die Untersuchungen von F. Klages (1) und Mitarbeitern an Verbindungen mit perlschnurartigem Molekülaufbau ergaben, dass das Raoult'sche Gesetz bei diesen Verbindungen seine Gültigkeit verliert. Unter Perlschnurmolekülen versteht man dabei besonders gebaute Moleküle, in denen mindestens drei schwere Ringglieder über ein oder mehrere Brückenatome miteinander verknüpft sind. Diese Verbindungen verhalten sich nun osmotisch so, als ob ihre Ringbausteine selbständige Moleküle oder Bruchstücke derselben darstellten. Wie Klages (2) und Mitarbeiter in den bisher vorliegenden Untersuchungen feststellten, sind bei der Erscheinung des anomalen osmotischen Effektes folgende Gesetzmässigkeiten beobachtet worden:

1. Es müssen mindestens drei schwere Ringbausteine über Atombrücken miteinander verbunden sein.
2. Das mittlere Bausteingewicht muss mindestens das $1\frac{1}{2}$ -fache des Molekulargewichts des für die Lösung der Substanz verwendeten Lösungsmittels betragen. Daher müssen z. B. einfache Benzolkerne bzw. ein Teil derselben mit Substituenten beschwert sein.
3. Die beobachteten scheinbaren Molekulargewichte lassen sich immer durch einen einfachen Bruch des Wertes des wirklichen Molekulargewichts ausdrücken.

Um weitere Gesetzmässigkeiten auffinden und die Ursachen dieses osmotischen Anomalieeffektes studieren zu können, ist die Arbeit auf breiterer Basis erforderlich. In diesem Zusammenhang schien es wünschenswert, weiteres Versuchsmaterial zu schaffen und das Verhalten von reinen Kohlenwasserstoffen und von Verbindungen, deren verknüpfende Atombrücken Stickstoff enthalten, zu untersuchen. Die Aufgabe des I. Teiles der vorliegenden Arbeit war es nun, perlschnurartig aufgebaute Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren, wobei nach Möglichkeit Durol mit seinem hohen Molekulargewicht von 134 als Ringbaustein zu verwenden war. Bei den Schwierigkeiten, die das Arbeiten mit Durol und seinen Abkömmlingen häufig mit sich bringt, sollte über die Synthese der gewünschten Perlschnurverbindungen hinaus ein möglichst klarer Überblick über das Verhalten des Durols bei derartigen Verbindungen und damit über seine Eignung für diesen Zweck gewonnen werden.

Dagegen war es die Aufgabe des II. Teiles dieser Arbeit eine einfache Synthese zu finden zur Darstellung von perlschnurartig aufgebauten Molekülen, deren einzelne Ringglieder über Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende Atombrücken miteinander verbunden sind. Die Ringglieder dieser Perlschnurverbindungen sollten zur Erzielung eines höheren Molekulargewichts mit Halogenatomen beschwert sein und dadurch der Forderung gerecht werden, wonach das mittlere Bausteingewicht mindestens das $1\frac{1}{2}$ -fache des Molekulargewichts des als Lösungsmittel verwendeten Benzols zu betragen hat.

Theoretischer Teil

A. Versuche zur Darstellung von perlschnurartigen Kohlenwasserstoffen mit Durol als Ringbaustein

I. Versuche zur Darstellung von ausschliesslich Durolkerne enthaltenden Perlschnurmolekülen

1. Versuchsplanung

Laut Themastellung sollte ein dreigliedriges und ein viergliedriges Perlschnurmolekül aufgebaut werden, deren einzelne Ringglieder über aus mehreren Methylengruppen bestehenden Atombrücken zu verknüpfen waren. Für die Wahl dieser Bausteine war ausschlaggebend, dass sie den einleitend dargelegten Anforderungen bezüglich Bausteingewicht entsprachen. Weiterhin sollten die Bausteine zur Erzielung einer gestreckten Molekülgestalt in p-Stellung zwei substituierbare CH-Gruppen enthalten und möglichst wenig Neigung zur Isomerenbildung zeigen. Dies war anscheinend am besten dadurch zu erreichen, dass man ein Benzolderivat wählte, bei welchem ausser den zwei p-ständigen C-Atomen alle anderen Stellen besetzt waren. Damit sollten Nebenreaktionen möglichst ausgeschaltet werden.

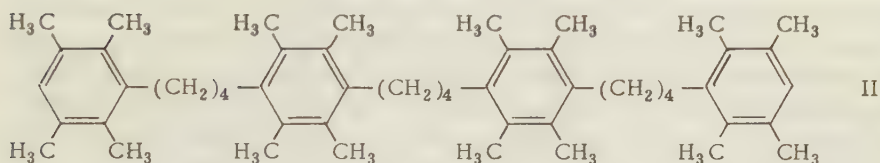
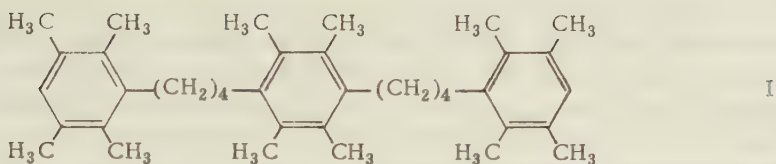
Von diesen Forderungen aus betrachtet schien als mittlerer Baustein des Perlschnurmoleküls vor allem das Durol (= 2,3,5,6-Tetramethylbenzol) geeignet zu sein, dessen relativ hohes Molekulargewicht 134, das dem $1\frac{1}{2}$ -fachen des als Lösungsmittel in Betracht kommenden Dioxans ($M = 88$) entspricht.

Diesem Vorteil stehen aber auch Nachteile gegenüber:

- a) die sterische Behinderung der Substitutionsreaktionen des Durolkerns
- b) die als Jakobsen-Reaktion zuweilen beobachtete Wanderung von Methylgruppen im Verlauf von Friedel-Crafts-Reaktionen des Durolkerns.

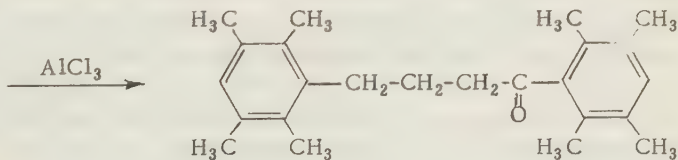
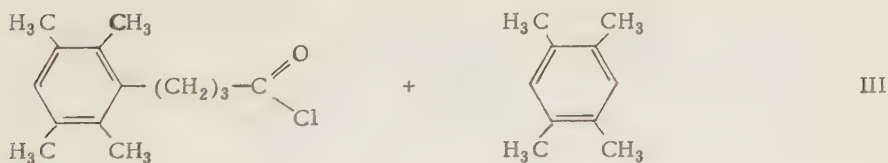
Zur Verknüpfung der einzelnen Durolkerne wurde eine längere Kette von vier Methylengruppen gewählt, um eine genügende freie Drehbarkeit der Durolkerne gegeneinander zu gewährleisten.

Auf Grund dieser Gesichtspunkte wurde die Synthese der Verbindungen I und II angestrebt:

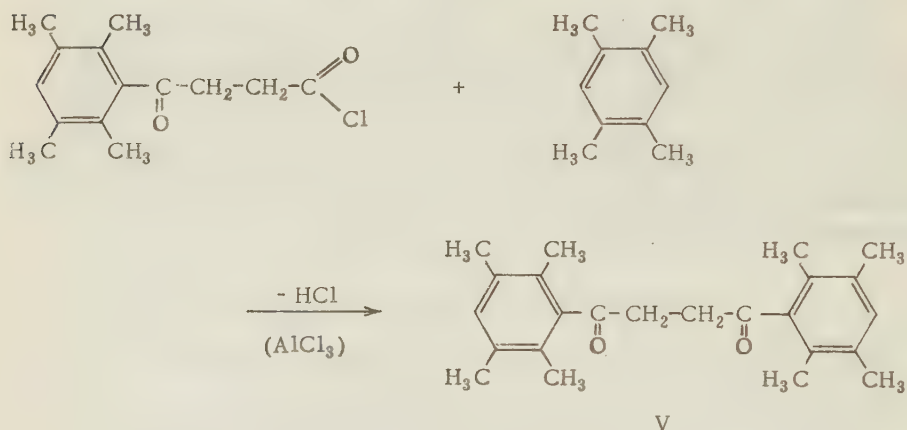


2. Darstellung von 1,4-Didurylbutan als Zwischenverbindung

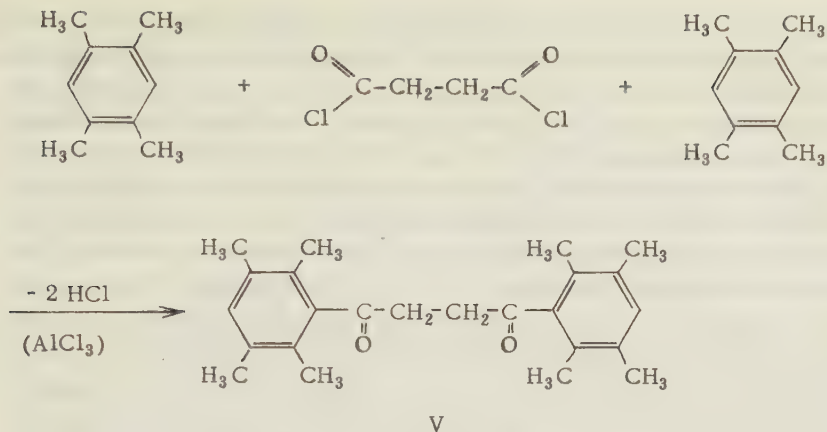
Ein geeignetes Reagens, um einen Durolkern über eine Kette von vier C-Atomen mit einem anderen Durolkern zu verknüpfen, schien uns zunächst das γ -Duryl-buttersäurechlorid zu sein. Dieses würde nämlich den Vorteil bieten, dass es nach seiner geplanten Umsetzung mit Durol zum 1,4-Didurylbutanon-4 (IV) den einen Durolkern am C-Atom 4 infolge der Anwesenheit einer Ketogruppe (als Substituenten 2. Ordnung) desaktiviert, so dass die weitere Reaktion nur am anderen Durolkern stattfindet:



Die Darstellung der γ -Durylbuttersäure wurde zunächst versucht auf dem Wege der Reduktion der nach F. Muhr (3) aus Durol und Bernsteinsäureanhydrid dargestellten γ -Duryl- γ -keto-buttersäure. Diese Reduktion erwies sich jedoch als undurchführbar, vermutlich, weil bei dem in Frage kommenden Verfahren von Huang-Minlon (4) die Carboxylgruppe sich an der Reaktion beteiligt. Es wurde daher des weiteren versucht, die Ketosäure zunächst in ihr Chlorid zu verwandeln und erst dieses weiter zu verarbeiten. — Hierbei ergaben sich jedoch unüberwindliche Schwierigkeiten, weil beim Zusammengeben des Thionylchlorids und der Ketosäure bereits Dunkelfärbung sowie beim nachfolgenden Versuch der Isolierung des Säurechlorids Verharzung eintritt. Immerhin konnte die intermediäre Bildung der gewünschten Verbindung dadurch nachgewiesen werden, dass sich das gebildete Säurechlorid noch vor seiner Isolierung unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion durch ein zweites Molekül Durol abfangen lässt. Hierbei entsteht, in allerdings geringer Ausbeute, das Diketon V, dessen Struktur auf Grund der unten beschriebenen direkten Synthese als gesichert anzusehen ist:

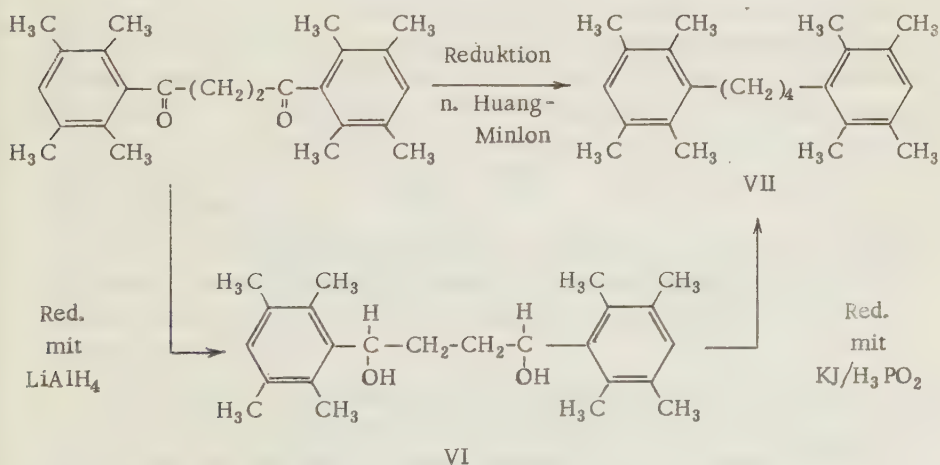


Statt des ursprünglich angestrebten Monoketons IV wurde also das Diketon V erhalten. Dieses besitzt gegenüber IV zwar den Nachteil, dass nun beide Durolkerne inaktiviert sind. Doch erschien es ebenfalls als Zwischenverbindung geeignet, zumal es gelang, in der direkten Umsetzung eines Moleküls Bernsteinsäure-dichlorid mit zwei Molekülen Durol nach Friedel-Crafts eine wesentlich ergiebigere Darstellungsmethode für das Diketon V aufzufinden, die die Zwischenstufen der γ -Duryl- γ -ketobuttersäure und ihre Synthese erübrigt:



Die beiden Ketogruppen im 1,4-Didurylbutandion-1,4 erschweren als Liganden zweiter Ordnung das Neueintreten von Substituenten in die jeweils noch freie Stelle des Durolkernes bzw. machen diese im Verein mit dessen sterischer Hinderung ganz unmöglich. — Somit war es notwendig, das Diketon V zum Kohlenwasserstoff VII zu reduzieren, wofür zwei Methoden in Betracht kamen:

1. die direkte Reduktion nach Clemmensen oder nach Wolff-Kishner;
2. die in zwei Stufen vor sich gehende Reduktion über das 1,4-Didurylbutandiol-1,4 (VI) als Zwischenprodukt:

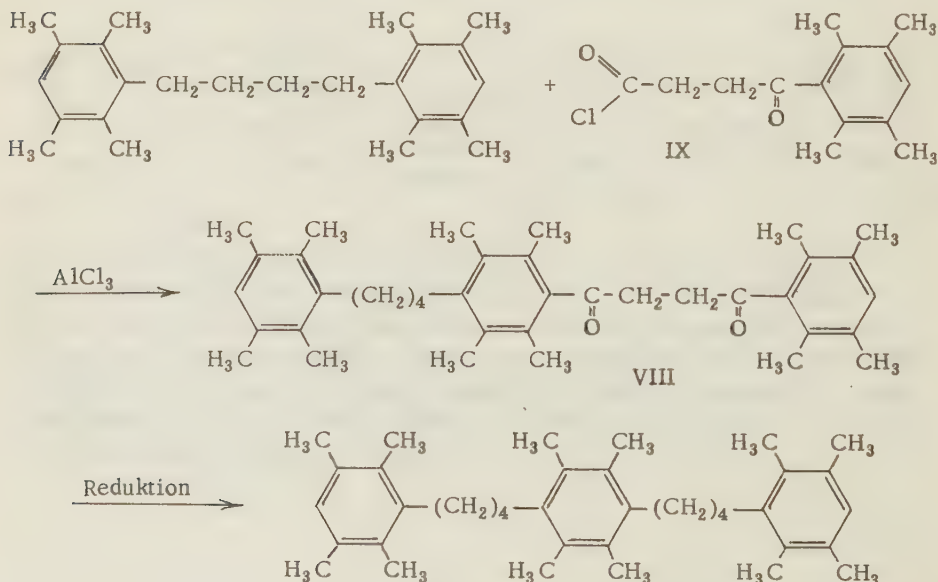


Die für die Ketonreduktion üblichen Methoden nach Clemmensen und nach Wolff-Kishner verliefen ergebnislos. Auch das von Huang-Minlon (5) modifizierte Wolff-Kishner-Verfahren zeitigte nur äusserst schlechte Ausbeuten. Den Misserfolg dieser Versuche hat man zweifellos in den sterischen Verhältnissen des Moleküls zu suchen, dessen Carbonylgruppen durch die jeweils orthoständigen beiden Methylgruppen stark behindert werden. In diesem Sinne sind auch die missglückten Versuche der Hydrazonbildung des Diketons zu erklären. Wie sehr hindernd sich die orthoständigen Methylgruppen des Durols auf solche Ketogruppen auswirken, ist u. a. den ausführlichen Darlegungen von Fritz Baum (6) zu entnehmen.

Wir verzichteten daher auf weitere Versuche zur direkten Reduktion der Ketongruppen und zogen die zweite Möglichkeit der Zwischenstufenreaktion vor. Als geeignetes Mittel zur Reduktion der Ketongruppen erwies sich Lithiumaluminiumhydrid in Äther und als Mittel zur Eliminierung der jeweils entstehenden Hydroxygruppen, Kaliumjodid mit unterphosphoriger Säure in Eisessig nach Ch. Dufraise und L. Velluz (7).

3. Versuch zur Verlängerung des 1,4-Didurylbutanmoleküls zum dreigliedrigen und viergliedrigen Perlschnurmolekül

Zunächst einmal wurde versucht, das Molekül des 1,4-Didurylbutans einseitig durch Kondensation mit γ -Duryl- γ -keto-buttersäurechlorid (IX) im Sinne der nachfolgenden Gleichung zu verlängern. Das hierbei erwartete Diketon VIII sollte sich dann ohne weitere Schwierigkeiten im gleichen Sinn wie das Diketon V zum Kohlenwasserstoff I reduzieren lassen:

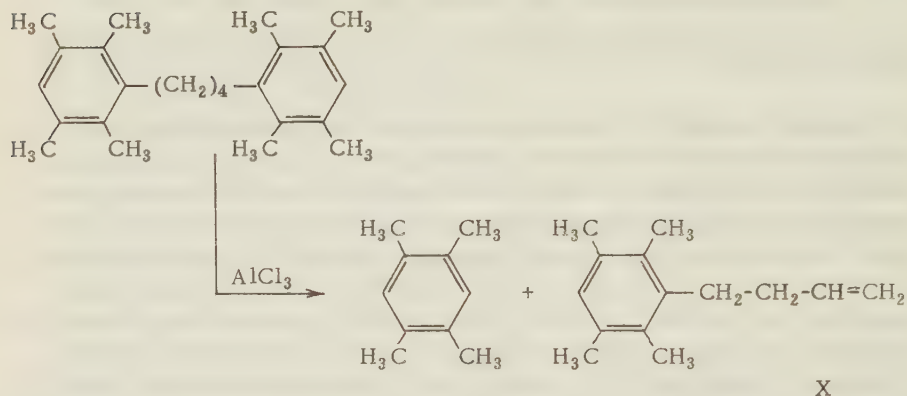
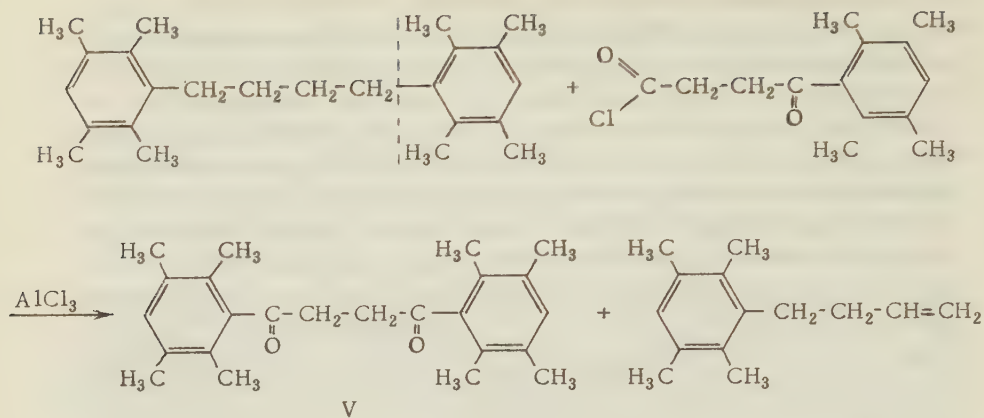


Da die Möglichkeit der beiderseitigen Reaktion des Kohlenwasserstoffs VII mit dem Ketosäurechlorid bestand, wählten wir die Reaktionsbedingungen so, dass die Chance hierfür so gering wie möglich war. Zu diesem Zweck wurde das γ -Duryl- γ -keto-buttersäurechlorid, das wegen seiner ausgesprochenen Verharzungsneigung (vgl. hierzu S. 1) auch hier für jeden Versuch frisch hergestellt werden musste, mit seinem Lösungsmittel langsam der vorgelegten Lösung des Kohlenwasserstoffs VII in Schwefelkohlenstoff zugegeben, so dass letzterer stets im Überschuss vorhanden war. Die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Umsetzungen ergaben stets ein harzartiges Reaktionsprodukt, aus dem nach Verreiben mit Essigester eine geringe Menge eines kristallisierten Körpers erhalten werden konnte. Dieser zerfiel nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester in zwei Verbindungen, die auf Grund von Mischschmelzproben als der eingesetzte Kohlenwasserstoff VII und das Diketon V identifiziert werden konnten. Ferner konnte durch Wasserdampfdestillation die Bildung geringer Durolmengen nachgewiesen werden, und schliesslich liess sich durch Ausziehen des in der Kalte bröckeligen Rückstandes der Wasserdampfdestillation mit Soda, etwas γ -Duryl- γ -keto-buttersäure abtrennen und wiederum durch die Mischschmelzprobe identifizieren.

Während das Auftreten der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung VII und die Bildung der Ketosäure als Verseifungsprodukt des Säurechlorids zu erwarten war, überraschte die Bildung des 1,4-Didurylbutandions-1,4 und des Durols, da beide unter den Reaktionsbedingungen nur dann entstanden sein konnten, wenn sich in irgend einem Stadium der Reaktion ein Alkyl- oder Acylrest vom Durolkern löst. Es scheint demnach die schon von F. Klages und J. Dasch (8) erwähnte Nebenreaktionen stattgefunden zu haben, dass der Eintritt des letzten Substituenten in den Benzolkern mit der Wiederabspaltung eines schon vorhandenen Alkylrestes gekoppelt ist, oder dass unter Umständen auch diese Wiederabspaltung ohne Eintritt eines neuen Substituenten stattgefunden hat. Hierbei hat es den Anschein, dass, wie beim Hofmannschen Abbau quartärer Ammoniumsalze, die Methylgruppen die geringste Abspaltungsneigung aufweisen. Unter dieser Annahme könnte man sich das Auftreten des Diketons V und des Durols etwa im Sinne der beiden umstehenden Gleichungen erklären.

Über den Verlauf der Hauptumsetzung weiss man fast nichts, so dass durchaus die Möglichkeit besteht, dass das gewünschte Diketon VIII in geringen Mengen entstanden ist. Wegen der Unmöglichkeit seiner Isolierung musste der Versuch aufgegeben werden.

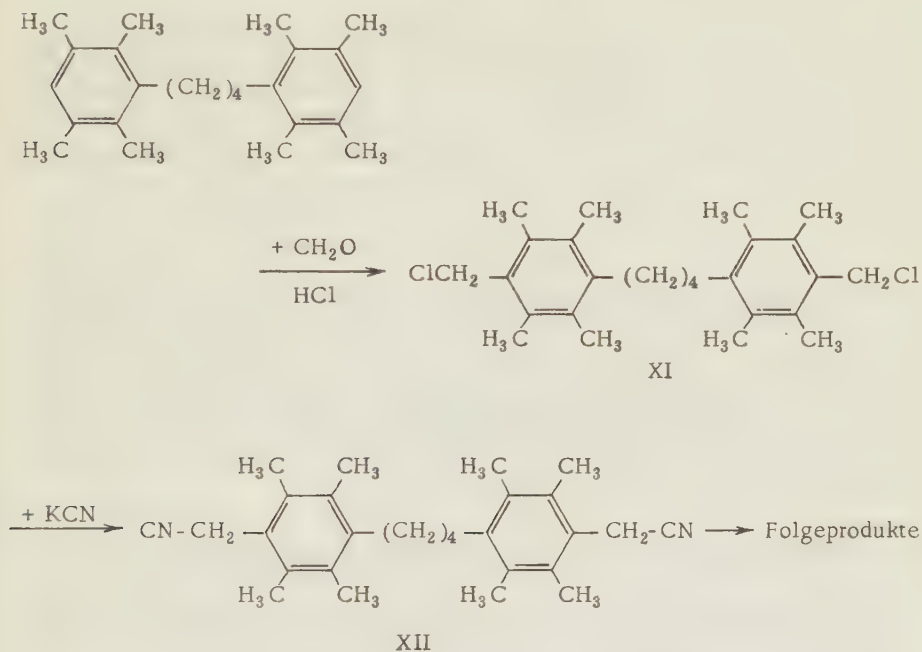
In einer zweiten Versuchsreihe wurde angestrebt die noch freien Stellen in den Durolkernen des Kohlenwasserstoffs VII zu bromieren und von diesen Bromverbindungen aus über die Cadmiumderivate zu einer Verlängerung der Moleküle zu gelangen. Diese Versuche scheiterten jedoch schon daran, dass es infolge der sterischen Behinderung des Durols unter keinen Umständen gelang, ein Bromatom in die Verbindung VII einzuführen.



4. Weitere Versuche zur Substitution der beiden Duroilkerne des 1,4-Didurylbutans

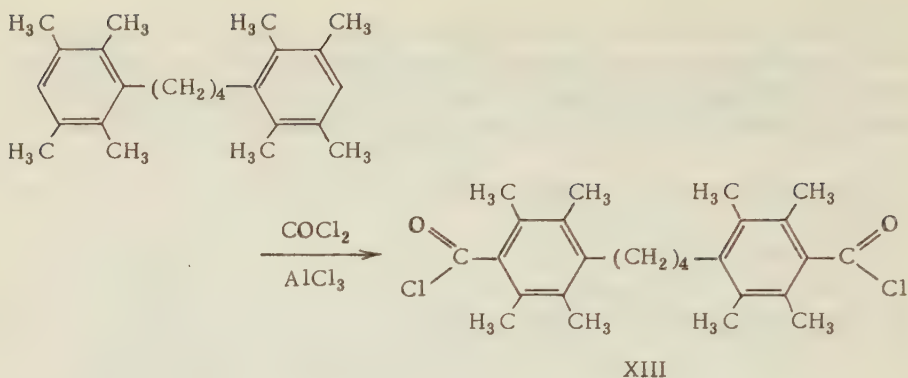
Nunmehr wurde versucht, mittels besonders reaktionsfähiger Reaktionspartner doch noch die Substitution der p-Stellungen der beiden Duroilkerne zu erzwingen. In diesem Sinne versuchten wir, kleinere Substituenten mit zur Weiterreaktion geeigneten funktionellen Gruppen in das 1,4-Didurylbutan einzuführen in der Hoffnung, dass die kleineren Moleküle leichter in den Duroilkernel eintreten und dass die eigentliche Synthese dann von den Seitenketten aus ohne die durch den Duroilkernel bedingten Komplikationen auf Grund des sterischen Effekts durchführbar ist.

Als erstes wurde versucht, in der bekannten Weise mit Hilfe von Formaldehyd und Chlorwasserstoffgas eine doppelte Chlormethylierung des Kohlenwasserstoffs VII im Sinne der folgenden Gleichung zu der Dichlorverbindung XI herbeizuführen, die dann etwa über das Dinitril XII umgesetzt werden könnte:



Dieser Versuch berechtigte zu einiger Hoffnung, da die Chlormethylierung eine im allgemeinen sichere und einfache Einführung von Methylenchloridgruppen in den Benzolkern gestattet. Die Versuche mit 1,4-Didurylbutan ergaben, dass selbst bei 36stündigem Erhitzen mit Formalinlösung unter kräftigem Durchleiten von Chlorwasserstoffgas keinerlei Reaktion stattfand. Da bei noch schärferen Bedingungen wieder die Gefahr der Ablösung eines Substituenten gegeben war, wurde der Versuch aufgegeben.

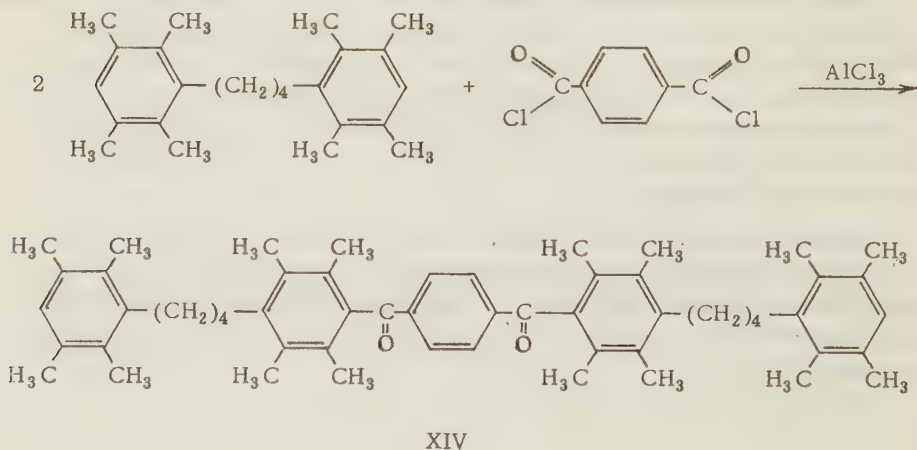
Statt dessen schien es zweckmässiger, das 1,4-Didurylbutan mittels des wesentlich reaktionsfähigeren Phosgens nach Friedel-Crafts zu substituieren und auf diese Weise das Säurechlorid der p,p'-Didurylbutandicarbonsäure XIII darzustellen, von dem aus ebenfalls mehrere Möglichkeiten der Verlängerung des Moleküls gegeben waren:



Die Reaktion verlief jedoch wie alle bisher durchgeführten Friedel-Crafts-Reaktionen des 1,4-Didurylbutans uneinheitlich, und es wurde trotz wiederholter Versuche und Variation der Reaktionsbedingungen nur eine schwarzbraune plastische Masse als Reaktionsprodukt erhalten. Lediglich Durol konnte durch Wasserdampfdestillation in geringerer Menge abgetrennt werden und gab dadurch zu erkennen, dass auch hier unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Synthese ein mindestens teilweiser Abbau des Didurylbutanmoleküls erfolgt.

5. Die Einwirkung von Terephthalylchlorid auf das 1,4-Didurylbutan

Trotz dieser Misserfolge wurde als letztes auch noch versucht, das 1,4-Didurylbutan mit Terephthalylchlorid im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion zu dem fünfgliedrigen Diketon XIV umzusetzen:



Auch hier führte die Reaktion nur zu einem zähen, schwarzbraunen, nicht kristallisierenden Reaktionsprodukt. Lediglich beim Verreiben mit Essigester oder mit Tetrachlorkohlenstoff wurden wieder geringe Mengen einer kristallisierten Substanz gewonnen, die nach mehrfachem Umkristallisieren bei 242-245°C schmolz und in Campher das Molekulargewicht 419 ergab.

Bei der anschliessend durchgeführten Reduktion dieser kristallisierten Substanz mit Lithiumalanat in Äther und mit Kaliumjodid und unterphosphoriger Säure in Eisessig wurde eine Verbindung erhalten, die bei 214-217°C schmolz und die in Campher das Molekulargewicht 362 zeigte. Diese Daten stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein mit denen des von J. Dasch (9) beschriebenen 2,3,5,6, - 2',3',5',6'-Oktamethyl-terephthalophenons (Fp. 249-250°, Molekulargewicht 398.5) und seines Reduktionsproduktes, des 2,3,5,6, 2',3',5',6'-Oktamethyl-dibenzylbenzols (Fp. 219°, Molekulargewicht 370.5). Danach ist auch hier die Substitution des Durolkerns unter gleichzeitiger Wiederabspaltung des langsten Kohlenwasserstoffrestes im Sinne umstehender Gleichung Seite 12 erfolgt.

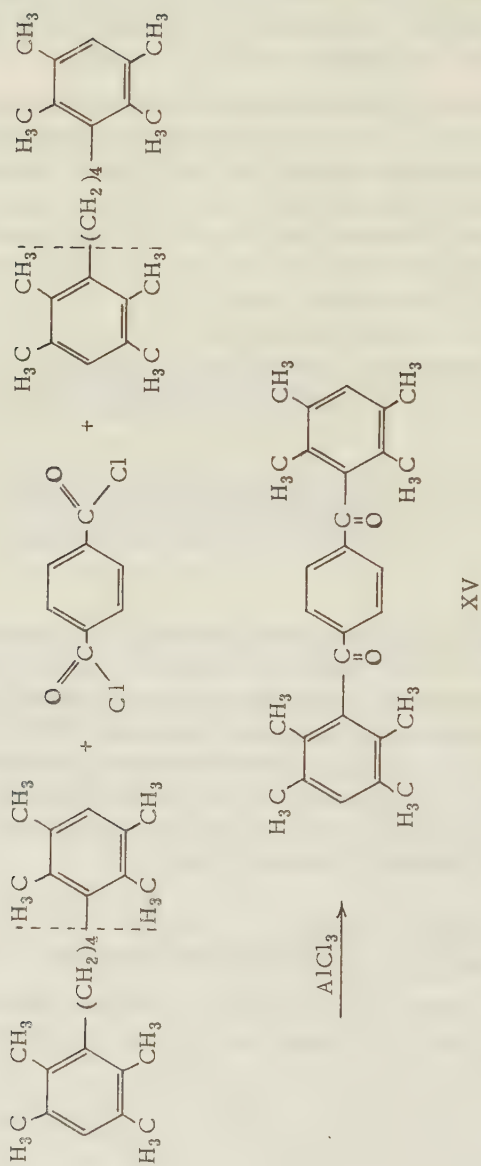
II. Versuche zur Angliederung von zwei Durolkernen an Anthracen als Mittelbaustein

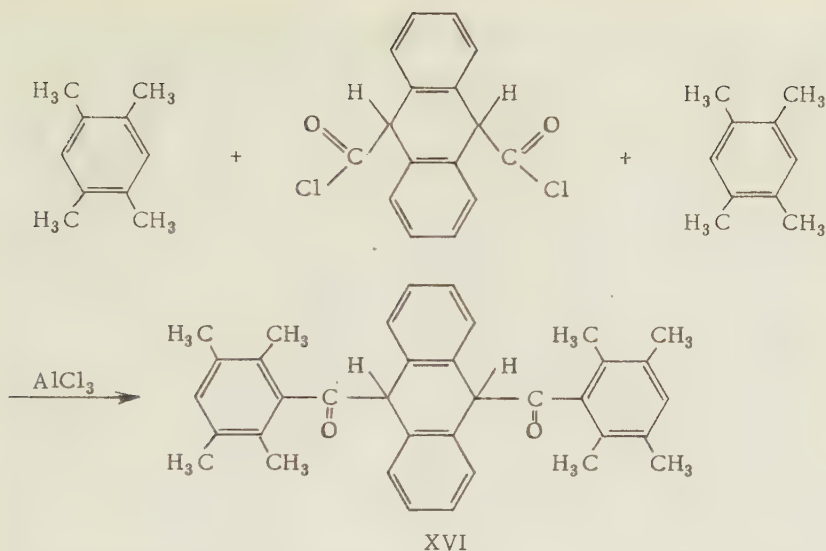
1. Allgemeines:

Um die Schwierigkeiten der zweifachen Substitution des Durolkernes zu umgehen, wurde in einer weiteren Reihe von Versuchen Anthracen als mittlerer Baustein eines Perlschnurmoleküls gewählt und mit entsprechenden Durolverbindungen umgesetzt. In unserem speziellen Falle wurde stets von der 9,10-Dilithiumverbindung des Anthracens ausgegangen und diese nach dem Verfahren von Mikhailov und Blokhina (10) durch Umsetzung mit festem Kohlendioxyd in die 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10 übergeführt, die dann als eigentliches Ausgangsmaterial für die geplanten Synthesen diente.

2. Versuch der Umsetzung von Durol mit 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäuredichlorid

Als erstes wurde versucht, das Chlorid der 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10 in der üblichen Weise nach Friedel-Crafts mit Durol zu dem Diketon XVI umzusetzen:

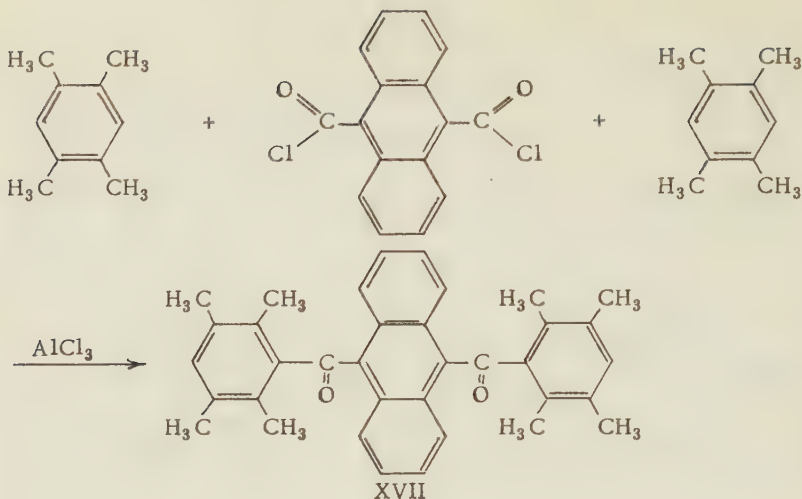




Die Reaktion setzte erst bei einer Badtemperatur von 40-50° ein, verlief dann aber sehr rasch unter starker Chlorwasserstoffentwicklung und Dunkelfärbung des Kolbeninhalts. Trotz der niedrigen Reaktionstemperatur scheinen wiederum Nebenreaktionen zu überwiegen, denn der Ansatz ging schon nach 10-15 Minuten in eine zähe Masse über, aus der es nicht gelang, durch Anreiben mit Lösungsmitteln kristallisierte Produkte zu erhalten. Es war lediglich möglich, durch Wasserdampfdestillation bis zu 60% des eingesetzten Durols unverändert zurückzugewinnen. Ferner konnten durch Extraktion mit Sodalösung geringe Mengen des nicht umgesetzten Säurechlorids in Form des Natriumsalzes der freien Säure zurückerhalten werden. Demnach scheint die Friedel-Crafts-Reaktion hauptsächlich ohne Beteiligung des Durols zwischen den Säurechloridgruppen und dem Benzolkern des 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäurechlorids unter Bildung eines makromolekularen Kondensationsproduktes stattgefunden zu haben. Da sich die Verhältnisse auch bei Verwendung eines grossen Durolüberschusses (um die Selbstkondensation des Säurechlorids zurückzudrängen), den man praktisch durch langsames Eintropfenlassen des Säurechlorids in die Durol-Aluminiumchloridmischung erzeugte, nicht grundlegend änderten, wurde der Versuch aufgegeben.

3. Versuch der Umsetzung von Durol mit Anthracen-9,10-dicarbonsäuredichlorid

Schliesslich wurde auch das um zwei H-Atome ärmere Säurechlorid der Anthracen-dicarbonsäure-9,10 in die Untersuchungen einbezogen in der Hoffnung, dass hier evtl. ein etwas glatterer Umsatz mit Durol zum Diketon XVII stattfinden würde:

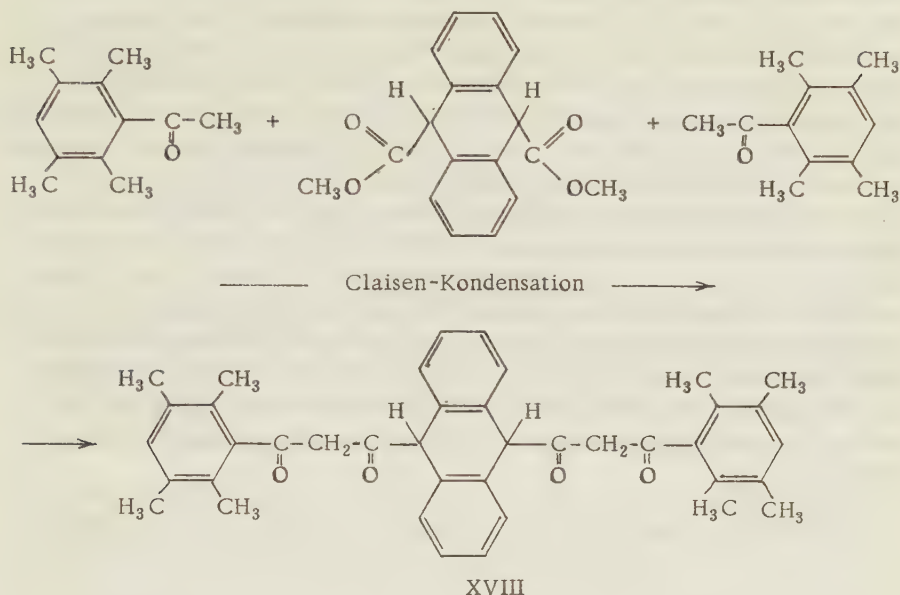


Die ebenfalls unter Verwendung eines Durolüberschusses durchgeführte Reaktion verlief unter ähnlichen äusseren Bedingungen wie im vorbeschriebenen Versuch und schien anfangs unsere Hoffnung insofern zu bestätigen, als bei der Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation nur noch 15% des eingesetzten Durols zurückgewonnen wurden. Danach hat sich das Durol in der Tat stärker am Umsatz beteiligt. Trotzdem gelang es aber auch hier nicht, aus dem zähen, viskosen Reaktionsprodukt grössere Anteile kristallisierter Reaktionsprodukte zu isolieren. Lediglich beim Digerieren mit Äther wurden geringe Mengen von ziemlich reinem Anthracen erhalten, die beim Eindunsten in kristallisierter Form zurückblieben. Diese Anthracenbildung ist insofern von Interesse, als sie nur durch eine Wiederabspaltung der Carbonsäurechloridgruppen, d. h. einer sonst bei carbonylhaltigen Resten nicht eintretenden Rückreaktion der Friedel-Crafts-Synthese erklärt werden kann. - Eine ähnliche Abspaltung zweier in 9,10-Stellung des Anthracens befindlicher Substituenten, die allerdings in α -Stellung keinen Oxosauerstoff enthalten, beobachteten H. Beyer und H. Fritsch bei einem analogen Versuch, Anthracen-9,10-dibuttersäure-dichlorid mit Benzol nach Friedel-Crafts umzusetzen.

4. Versuche der Umsetzung von Acetodurol mit 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester

Da die Synthese nach Friedel-Crafts nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte, versuchten wir, dies auf dem Wege über die Claisen-Kondensation zu erreichen. Für diese Kondensation, die sich bekanntlich zwischen aktiven Methylengruppen und Estercarbonylgruppen abspielt, waren 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester und Acetodurol als Reaktionspartner vorgesehen,

die wie folgt zu dem Tetraketon XVIII umgesetzt werden sollten:



Die besonderen Vorteile der Claisen-Kondensation gegenüber der Friedel-Crafts-Reaktion waren einmal gegeben durch den Ausschluss von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel und zum anderen durch die Tatsache, dass der eigentliche Zusammenschluss der Bausteine nicht mehr am Duroikern selbst, sondern an den sterisch wesentlich weniger behinderten Methylgruppen der Acetylreste stattfinden sollte.

Zunächst wurde Kaliumäthylat als Kondensationsmittel gewählt und in Anlehnung an die Vorschrift von H. Stetter und W. Neumann (11) der 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester langsam zu der im Überschuss vorhandenen ätherischen Lösung des Kaliumäthylats und des Acetodurols hinzugegeben. Selbst nach achtestündiger Reaktionsdauer waren noch etwa 40% des eingesetzten Acetodurols nicht umgesetzt und ca. 30% des eingesetzten Esters konnten mittels eines Sodauszugs zurückgewonnen werden. Trotz dieses unvollkommenen Ansatzes war die Reaktion anscheinend über das Ziel hinausgeschossen, und es wurde als eigentliches Kondensationsprodukt eine offenbar makromolekulare hellbraune, plastische Masse erhalten, die in allen Lösungsmitteln unlöslich war und nicht kristallisiert werden konnte.

Da die Möglichkeit bestand, dass das Misslingen des Versuches durch das Kaliumäthylat bedingt war, wurde in einem zweiten Ansatz die gleiche Reaktion mit Natriumamid als Kondensationsmittel durchgeführt in der Hoffnung, hier einen etwas quantitativeren Umsatz der Reaktionspartner erzwingen zu können. Die Durchführung des Versuches erfolgte in Anlehnung an eine von J. C. Shivers (12) angegebene Vorschrift. Aber auch hier wurden nach sechsständiger Reaktionsdauer wieder nur Acetodurol und 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10 als definierte Produkte zurückerhalten. Das ebenfalls hellbraune, plastische Reaktionsprodukt war wiederum unlöslich in allen Lösungsmitteln und konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Weitere Versuche, durch vielständiges Extrahieren mit Lösungsmitteln wie Äthanol, Essigester, Äther, Chloroform, Benzol, Xylol und Benzin das evtl. in geringerer Menge entstandene Tetraketon XVIII aus dem Rohprodukt abzutrennen, führten zu keinerlei brauchbaren Ergebnissen. Somit musste angenommen werden, dass das Tetraketon überhaupt nicht entstanden oder aber so schwer löslich ist, dass es für die geplanten osmotischen Untersuchungen uninteressant war. Der Versuch wurde daraufhin aufgegeben.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend kann auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse festgestellt werden, dass sich Durol für die geplanten Synthesen von perlschnurartigen Kohlenwasserstoffen aus folgenden Gründen nicht als Baustein eignet:

1. Infolge der sterischen Behinderung durch die beiden orthoständigen Methylgruppen werden die Substitutionsreaktionen derartig erschwert, dass häufig unerwünschte Nebenprodukte auftreten.
2. Es findet relativ leicht eine Wiederabspaltung von Alkylresten statt, wobei anscheinend gegenüber den Methylgruppen gerade die längeren Reste bevorzugt werden. Infolgedessen erwies sich der Aufbau von Perlschnurmolekülen durch Einführung von zwei Resten in den gleichen Durolkern als undurchführbar.
3. Weitere Komplikationen sind durch die unter dem Namen Jakobsen-Reaktion bekannte Alkylgruppenwanderung gegeben, die zur Bildung von Isomerengemischen führt und daher zur Herabminderung einheitlicher Substanzen.

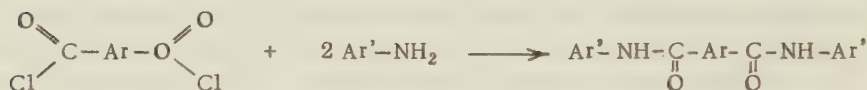
In Anbetracht der Tatsache, dass inzwischen von F. Klages und Mitarbeitern (13) (14) auf anderem Wege einige sich osmotisch anomal verhaltende perlschnurartig konstituierte Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden konnten, wurde auf die weitere Untersuchung des Durols in dieser Richtung verzichtet.

B. Die Synthese und das osmotische Verhalten von Perlschnurverbindungen mit stickstoffhaltigen Atombrücken zwischen den Ringbausteinen

I. Versuchsplanung

Für den Aufbau von Perlschnurmolekülen, deren Glieder über stickstoffhaltige Atombrücken miteinander verbunden sind, kommen vor allem zwei Methoden in Frage:

1. Die Verknüpfung von bifunktionellen aromatischen Carbonsäurederivaten mit zwei Molekülen eines aromatischen Amins im Sinne der folgenden Gleichung:

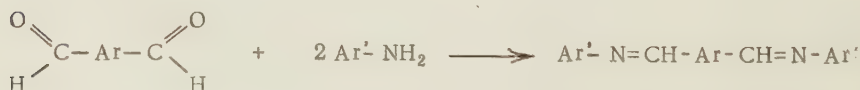


(Ar und Ar' bedeuten dabei halogenierte Benzolkerne)

Da die hierbei entstehenden doppelten Carbonsäure-anilide in den meisten für unsere kryoskopischen Messungen in Frage kommenden Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind, mussten sie anschliessend zu den entsprechenden Aminen reduziert werden.

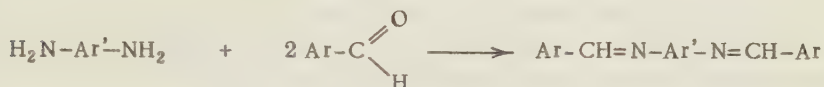
Die praktische Durchführung eines derartigen Versuches mit 2,5-Dichlor-terephthallychlorid und 2,5-Dichloranilin führte zwar in glatter Reaktion zum N,N'-Di-(2,5-dichlorphenyl)-2,5-dichlorterephthalsäureamid, jedoch konnte dieses mit keinem der gebräuchlichen Reduktionsmittel reduziert werden. Selbst die Versuche mit Lithiumaluminiumhydrid, die in Anlehnung an die Arbeiten von B. Witkop und J. W. Patrick (15) durchgeführt wurden, verliefen ergebnislos. Wir erhielten stets viskose, braune Massen, die kein Kristallinat ergaben. In der Annahme, dass mit dem verwendeten Reduktionsmittel ein zu radikales Reagens eingesetzt wurde, führten wir unsere Versuche mit dem wesentlich milder wirkenden Natriumborhydrid fort, ohne aber auch hier zu einem positiven Ergebnis zu kommen.

2. Die Kondensation eines aromatischen Dialdehyds mit den gleichen Aminen. Sie führt zu einer doppelten Schiffschen Base:



Diese kann dann grundsätzlich direkt den geplanten osmotischen Messungen unterworfen werden, sollte aber auch zu dem entsprechenden Diamin als hydrolysenbeständige Perlschnursubstanz reduzierbar sein.

Samtliche im folgenden beschriebenen Perlschnurmoleküle wurden nach diesem 2. Verfahren gewonnen. Es wurde lediglich in dem Sinne gelegentlich variiert, dass p-Phenylendiamin als mittlerer Baustein mit zwei Molekülen eines aromatischen Aldehyds kondensiert wurde:

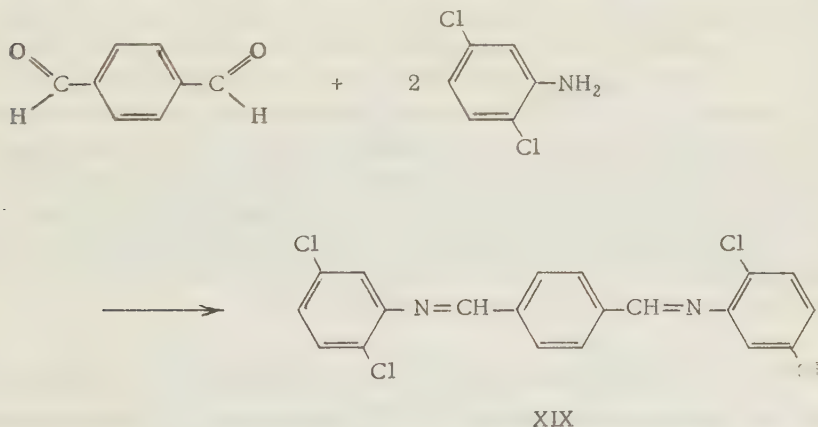


In diesem Falle ist in den Verbindungsbrücken zwischen den Ringbausteinen naturgemäß die Reihenfolge von Stickstoff und Kohlenstoff vertauscht.

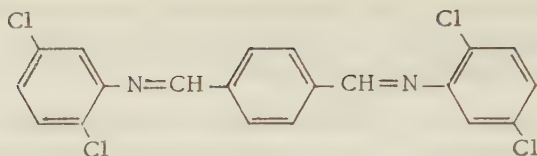
II. Synthetische Versuche

1. Versuche mit Terephthalaldehyd als mittleren Ringbaustein

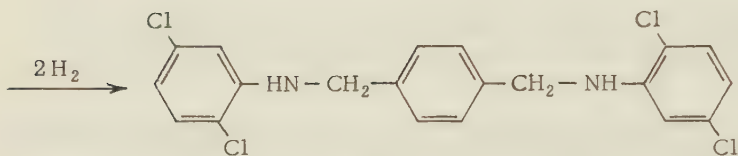
Zunächst wurde Terephthalaldehyd mit 2,5-Dichloranilin zur doppelten Schiffschen Base XIX zusammenkondensiert:



Die Verbindung XIX, deren durchlaufende Konjugation sich in einer zitronengelben Farbe kundtut, stellte bereits eine Perlschnursubstanz dar. Wegen ihrer relativen Schwerlöslichkeit sollte sie zum ω, ω' Di-(2,5-dichloranilino)-p-xylo (XX) reduziert werden:



XIX

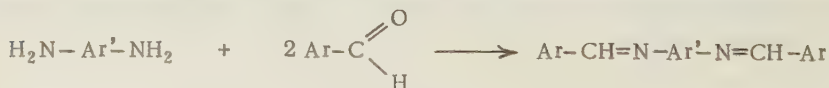


XX

Bei der anfangs untersuchten katalytischen Hydrierung am Platinkontakt stellten wir fest, dass nur etwa 30-40% der theoretischen Wasserstoffmenge aufgenommen wurde. Es sei hier vorweggenommen, dass diese Beobachtung bei fast allen unserer Schiffischen Basen, die wir hydrieren wollten, gemacht wurde. Sie deckt sich mit einer in „Gattermann-Wieland, Praxis des organischen Chemikers“ mitgeteilten Beobachtung, wonach chlorhaltige Substanzen häufig weit vor Erreichung der für den gesättigten Zustand nötigen Wasserstoffmenge kein Gas mehr aufnehmen (16). Schliesslich versuchten wir die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid vorzunehmen. Anregung hierzu gaben die Arbeiten von E. D. Bergmann, D. Lavie und S. Pinchas (18), die eine kernbromierte Schiffische Base mit diesem Reagens in das entsprechende sekundäre Amin übergeführt hatten. Hierbei tauchte zunächst die Schwierigkeit auf, dass ohne besondere Vorsichtsmassnahme leicht eine teilweise Abspaltung von Halogen erfolgt und infolgedessen Reduktionsprodukte mit zu geringem Chlorgehalt anfallen. Durch Vermeidung jeglicher lokaler Überhitzung bei der Aufarbeitung konnte diese Schwierigkeit jedoch umgangen und die gewünschte Verbindung erhalten werden.

2. Versuche mit Chlorderivaten des p-Phenylendiamins als mittleren Ringbaustein

Da eine Beschwerung des Benzolkerns mit Halogenatomen im Terephthalaldehyd verhältnismässig schwierig durchführbar ist, wurden sämtliche dreigliedrigen Perlschnurverbindungen, in denen auch der mittlere Baustein chloriert ist, im Sinne der folgenden Gleichung

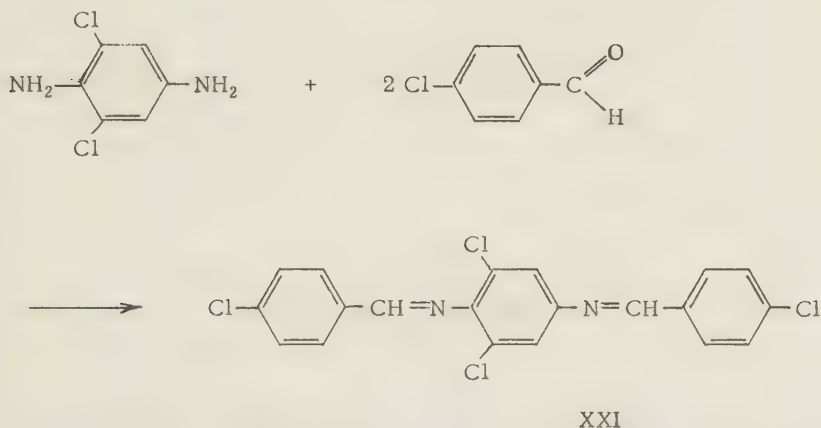


von den leicht zugänglichen Chlorderivaten des p-Phenylendiamins aus synthetisiert.

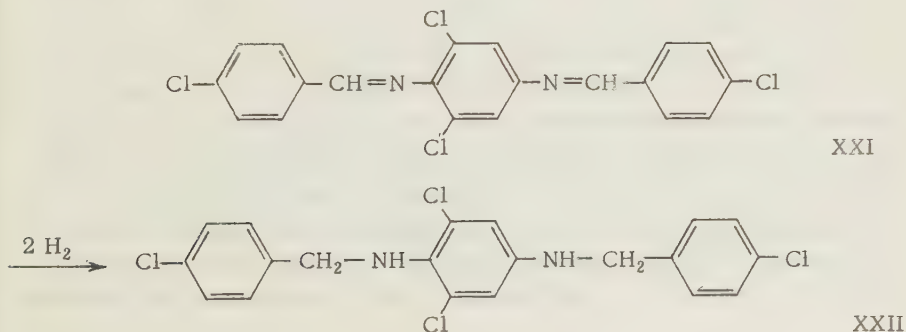
(Ar' und Ar bedeuten dabei halogenierte Benzolkerne)

a) geradkettige Verbindungen

Als erstes wurde 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin mit 2 Molekülen p-Chlorbenzaldehyd zu der doppelten Schiffschen Base XXI umgesetzt. Die Reaktion erforderte infolge der sterischen Behinderung durch die beiden orthoständigen Chloratome bereits ein mehrstündiges Erhitzen der Komponenten mit Alkohol, verlief aber sonst glatt. Das Reaktionsprodukt XXI zeigte ähnlich wie Verbindung XIX infolge der Konjugation sämtlicher Doppelbindungen eine intensiv goldgelbe Farbe.

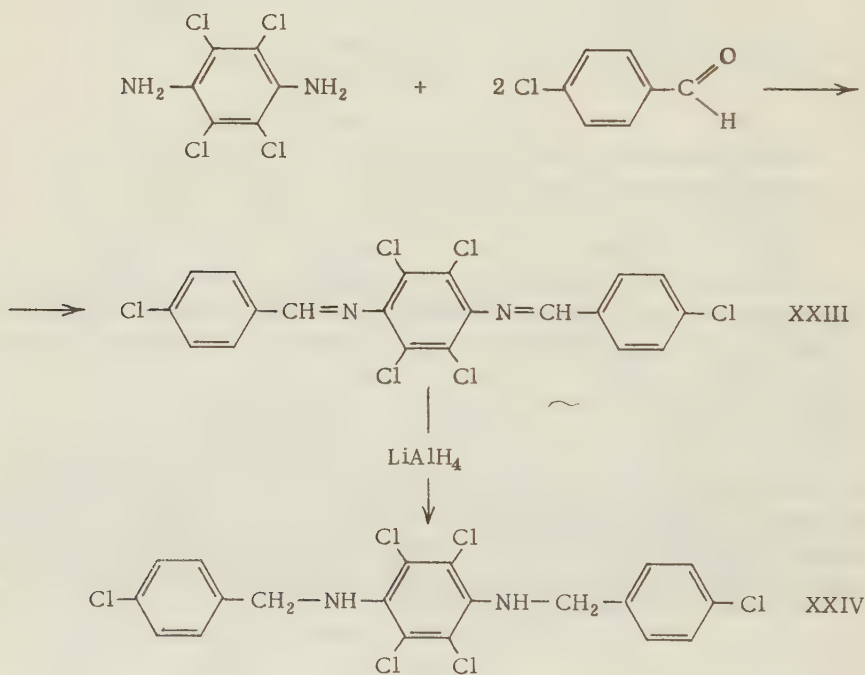


Die Reduktion von XXI zu dem nicht mehr hydrolysierbaren disecundären Diamin XXII konnte ebenfalls nicht durch katalytische Hydrierung bewirkt werden. Sie ging bei Verwendung von Lithiumalanat in Äther glatt vonstatten, ohne dass eine sterische Behinderung durch die beiden Chloratome sich bemerkbar machte.



Als nächste Substanz synthetisierten wir eine Verbindung mit perchloriertem Mittelring und der gleichen Anordnung der Brückenatome wie im vorhergehenden Versuch.

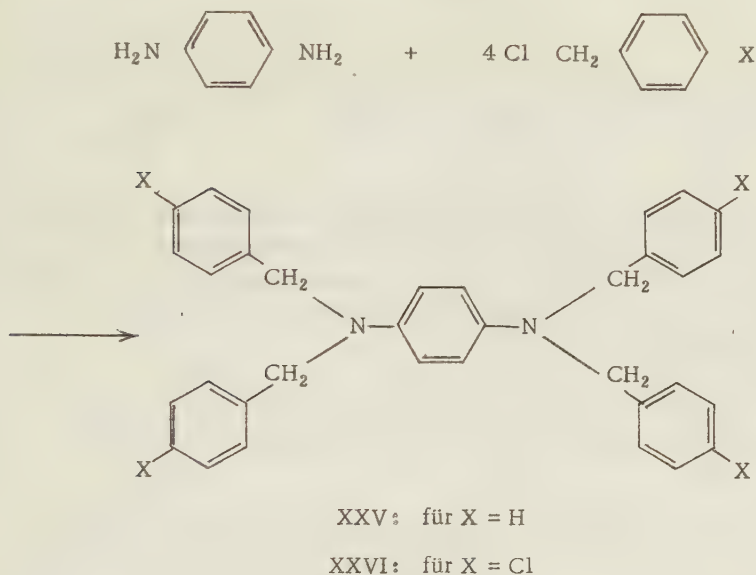
Hierfür gingen wir vom Tetrachlor-p-phenylendiamin aus, das mit p-Chlorbenzaldehyd zusammenkondensiert wurde. Dabei entstand die wiederum gelbe, doppelte Schiffsche Base XXIII. Allerdings macht sich hier die sterische Behinderung durch die Chloratome ziemlich stark bemerkbar, und es ist zur Erzielung einigermaßen guter Ausbeuten nötig, 8-10 Stunden in Äthanol zu kochen, oder besser, ein höhersiedendes Lösungsmittel – etwa Cyclohexanol – zu verwenden. Die beiden Azomethingruppen wurden mit Lithiumalanat hydriert und so das farblose Di-(p-chlorbenzyl)-tetrachlor-p-phenylendiamin (XXIV) erhalten:



b) verzweigt-kettige Verbindungen

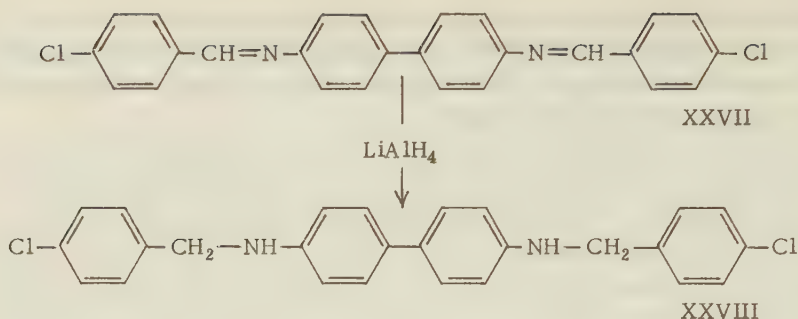
Da in unseren Perlschnurmolekülen disecundäre Diamine vorliegen, lag der Gedanke nahe, durch Substitution des noch verbliebenen Aminowasserstoffs, verzweigt-kettige Moleküle aufzubauen. Dieselben sollten dann ebenfalls auf ihr kryoskopisches Verhalten hin untersucht werden. Neben dem schon bekannten N,N,N',N'-Tetrabenzyl-p-phenylendiamin (XXV) synthetisierten wir als zweite

Verbindung dieser Art dessen Tetrachlorderivat, das N,N,N',N'-Tetra-(p-chlorbenzyl)-p-phenylendiamin (XXVI). Die Darstellung dieser Verbindung gelang ohne besondere Schwierigkeit durch Kondensation von p-Phenylendiamin mit einem Überschuss von p-Chlorbenzylchlorid:

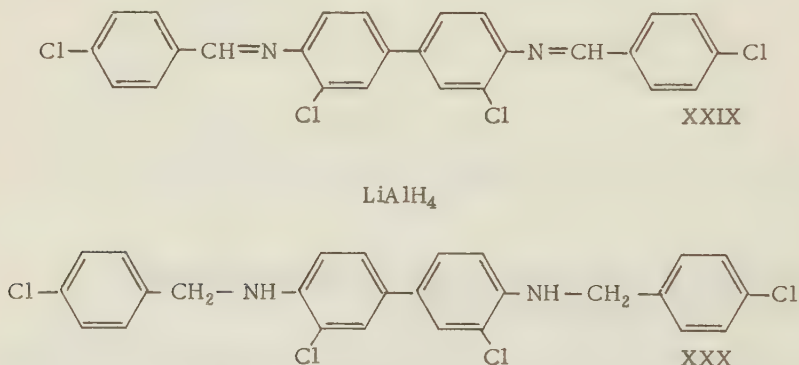


3. Darstellung von Perlschnurmolekülen mit Benzidin oder seinen Chlorderivaten als mittlerem Ringbaustein

Für den Aufbau höherer Perlschnurverbindungen mit mehr als drei Ringbausteinen wurde auf die einheitliche Verknüpfung der „Perlen“ verzichtet, einerseits weil derartige Perlschnursubstanzen bisher noch nicht untersucht wurden, andererseits weil sich hier verhältnismässig einfache Darstellungsmöglichkeiten ergaben. Zunächst wählten wir Benzidin und seine Chlorderivate als mittleren Baustein, die in gleicher Weise wie in Abschnitt III das p-Phenylendiamin, mit 2 Molekülen des p-Chlorbenzaldehyds kondensiert wurden. Die hierbei aus Benzidin selbst entstehende doppelte Schiffsche Base XXVII, deren intensive goldgelbe Farbe wiederum die durchlaufende Konjugation der Doppelbindungen anzeigt, wurde mit Lithiumalanat in das farblose N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-benzidin (XXVIII) übergeführt:

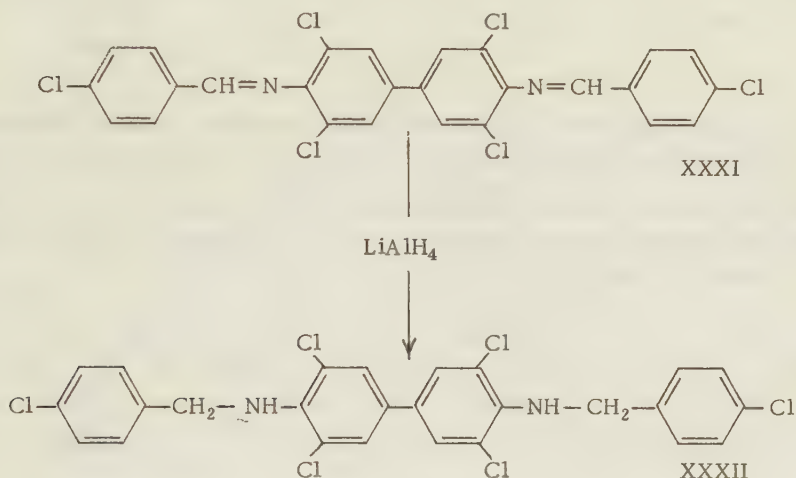


Die Synthese der analogen Schiffschen Base XXIX mit dichloriertem Mittelbaustein gelang ohne besondere Schwierigkeit aus p-Chlorbenzaldehyd und 3,3'-Dichlorbenzidin. Sie war ebenfalls gelbgrün und wurde in gleicher Weise mit Lithiumalanat zum farblosen, disecundären Amin N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,3'-dichlorbenzidin (XXX) hydriert:



Als dritte Substanz dieser Reihe hatten wir uns die Synthese des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,5,3',5'-tetrachlorbenzidins (XXXII) zur Aufgabe gestellt. Die ersten Versuche, durch Umsetzung des Tetrachlorbenzidins mit p-Chlorbenzaldehyd unter analogen Bedingungen wie bei den Vorversuchen zunächst einmal zur doppelten Schiffschen Base XXXI zu gelangen, scheiterten. Da dieser Misserfolg sicherlich auf den sterischen Effekt der orthoständigen Chloratome zurückzuführen war, mussten wir nach schärferen Reaktionsbedingungen greifen, um denselben zu überwinden. Als geeignetes Reaktionsmedium erwies sich Cyclohexanol, das um 85° höher siedet als das bisher zu diesem Zweck verwandte Äthanol. Aber auch in Cyclohexanol erforderte die Darstellung der Verbindung XXXI ein mehr als zehnstündiges Kochen am Rückfluss.

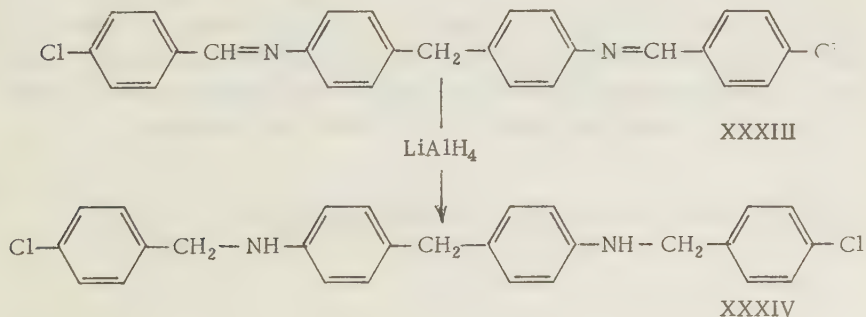
Die anschliessende Reduktion der Azomethingruppen, die zum disecundären Amin XXXII führte, war anscheinend weniger sterisch behindert und gelang in glatter Reaktion mit Lithiumalanat und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel:



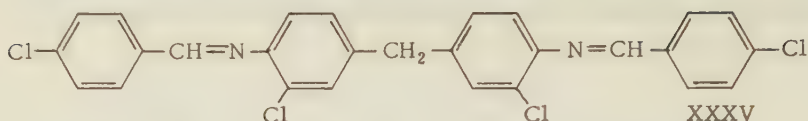
4. Darstellung von Perlschnurverbindungen mit 4,4'-Diamino-diphenylmethan und seinem Chlorderivat als mittlerer Baustein

Als letzte Variante wurde schliesslich das Benzidin durch das 4,4'-Diamino-diphenylmethan als mittlerer Bindungskomponente der Perlschnurverbindungen ersetzt, um die gegenseitige Beweglichkeit der mittleren Ringbausteine zu erhöhen.

Zunächst setzten wir wieder das nicht chlorierte 4,4'-Diamino-diphenylmethan selbst mit p-Chlorbenzaldehyd zur doppelten Schiffschen Base XXXIII um. Die erhaltene Verbindung enthält kein durchlaufendes konjugiertes Doppelbindungssystem mehr und ist dementsprechend farblos. Sie wurde in der bekannten Weise mit Lithiumalanat zum disecundären Diamin XXXIV reduziert:

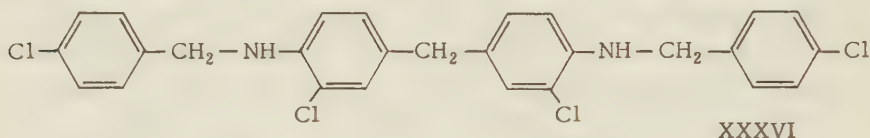


Für die Darstellung einer analogen Substanz XXXV,



deren mittlere Ringe durch Chlor beschwert sind, gingen wir von 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenylmethan aus, welches wir mit p-Chlorbenzaldehyd umsetzten.

Die Reduktion der doppelten Schiffchen Base XXXV gelang wieder ohne Schwierigkeit mit Lithiumalanat und führte zum N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,3'-dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan (XXXVI):

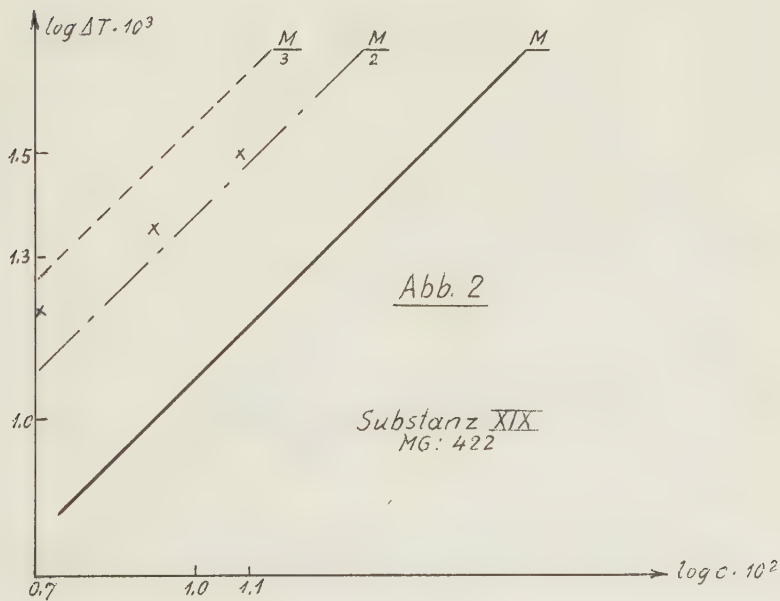
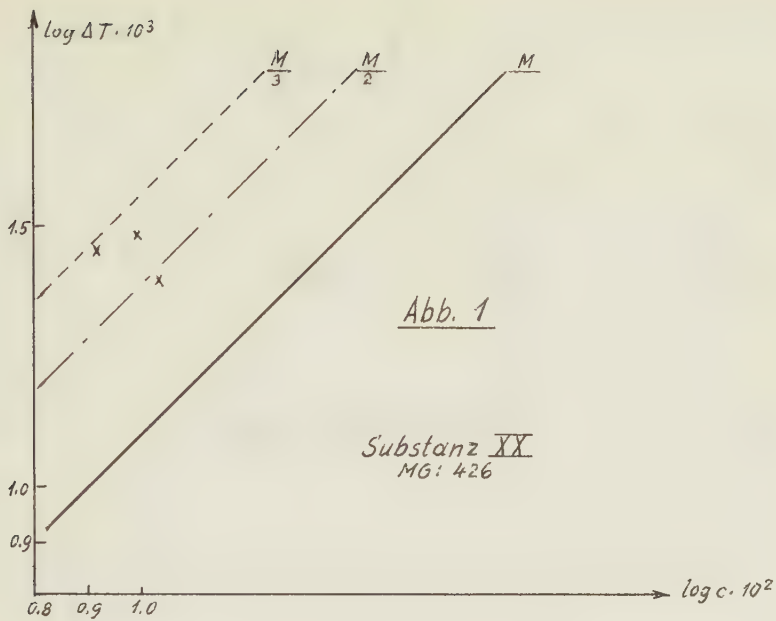


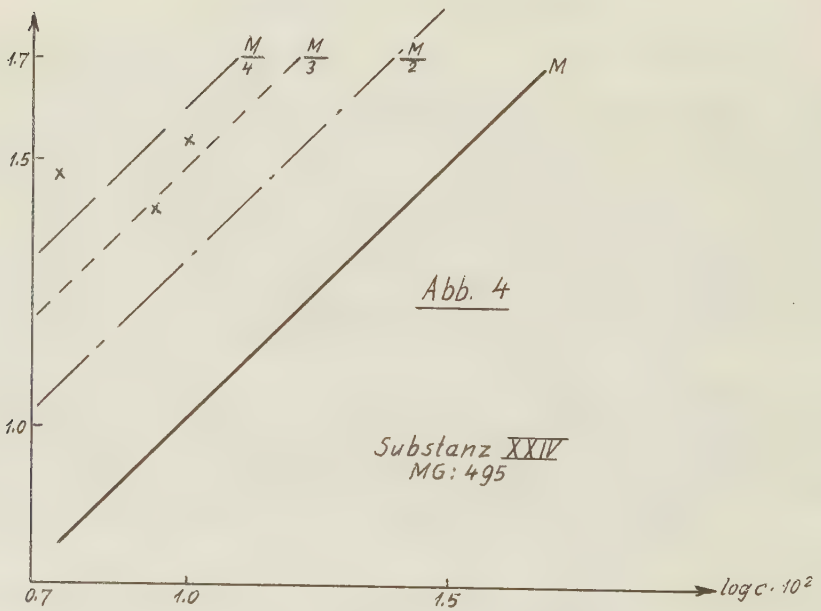
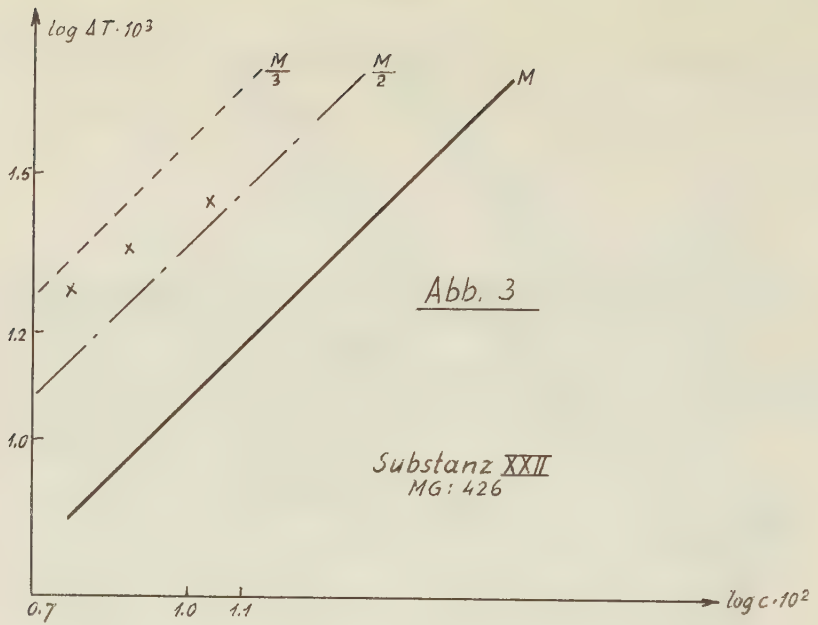
III. Kryoskopische Untersuchungen

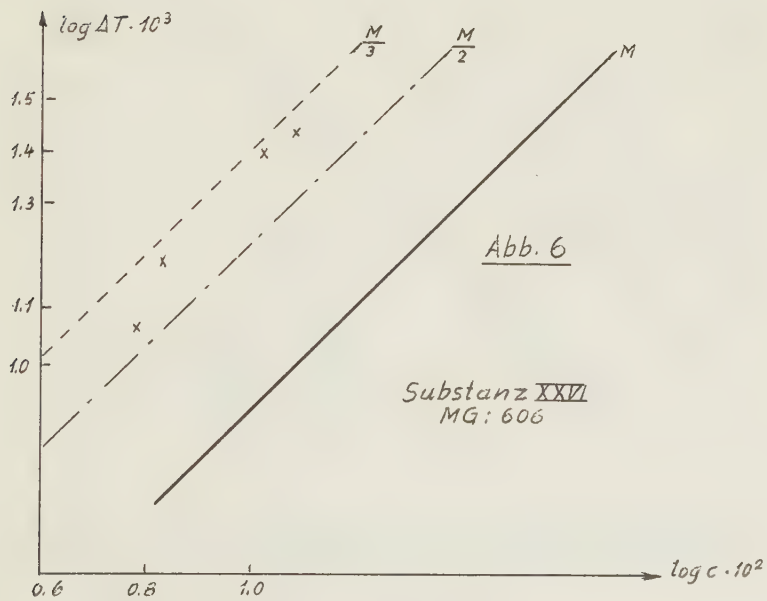
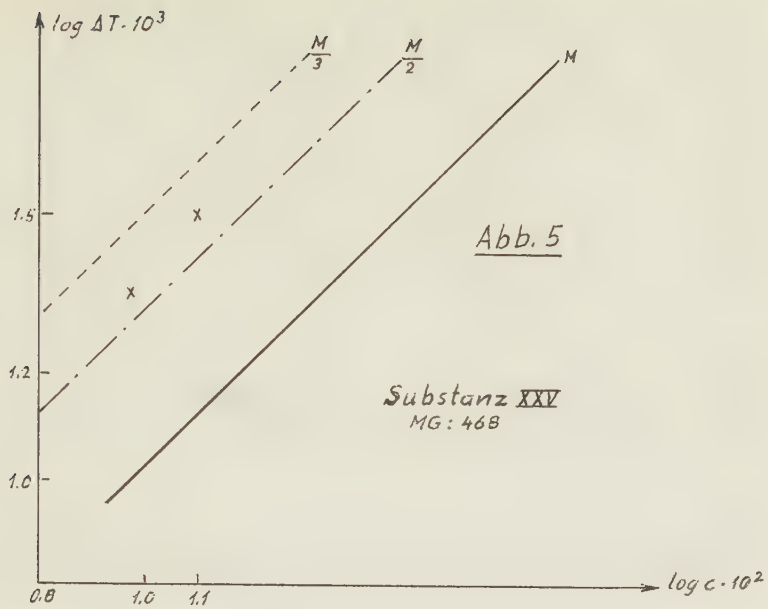
1. Die Ausführung der Messungen

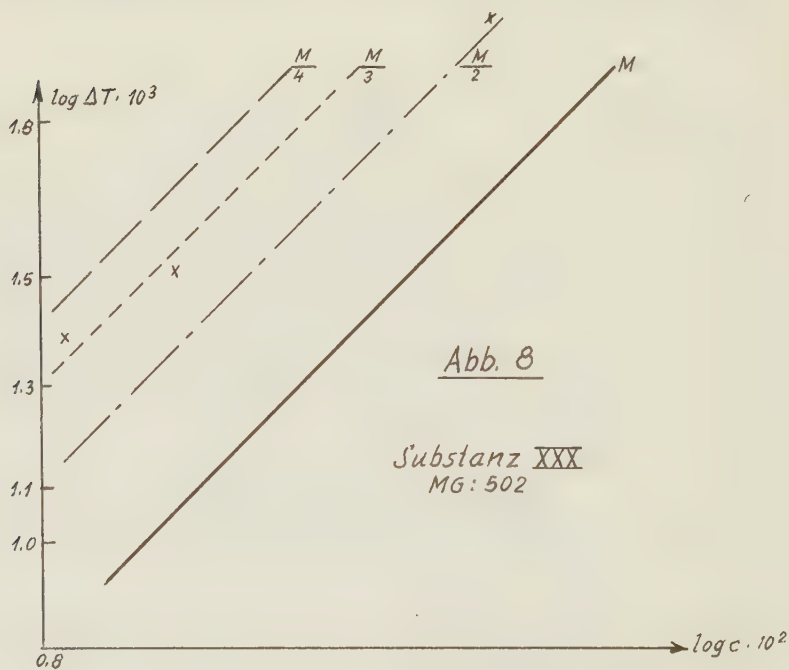
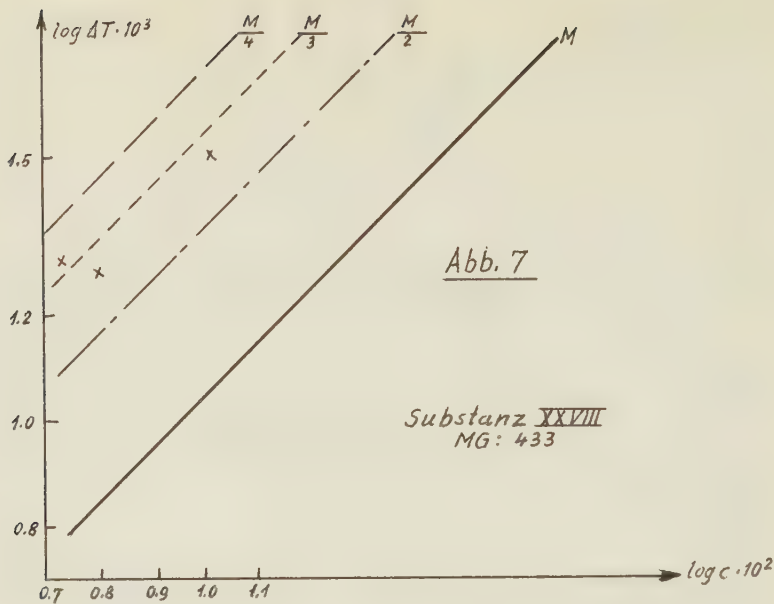
Die von uns synthetisierten disecundären Diamine und einige doppelte Schiffchen Basen wurden in Benzol als Lösungsmittel auf ihr kryoskopisches Verhalten hin untersucht. Um dabei die Möglichkeit auszuschalten, dass ein beobachteter, scheinbarer Anomalie-Effekt auf irreversible Substanzveränderungen zurückzuführen ist, wurden sämtliche Substanzen nach der kryoskopischen Bestimmung aus ihren Lösungen zurückgewonnen. Die unveränderten Schmelzpunkte (u. z. T. auch Mischschmelzpunkte) zeigten in allen Fällen die Identität des Ausgangsmaterials mit der nach der Messung wiedergewonnenen Verbindung an.

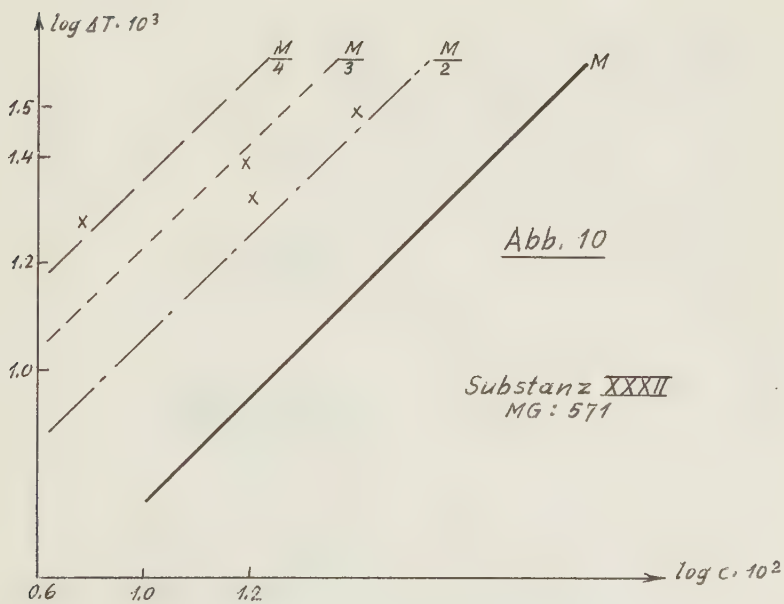
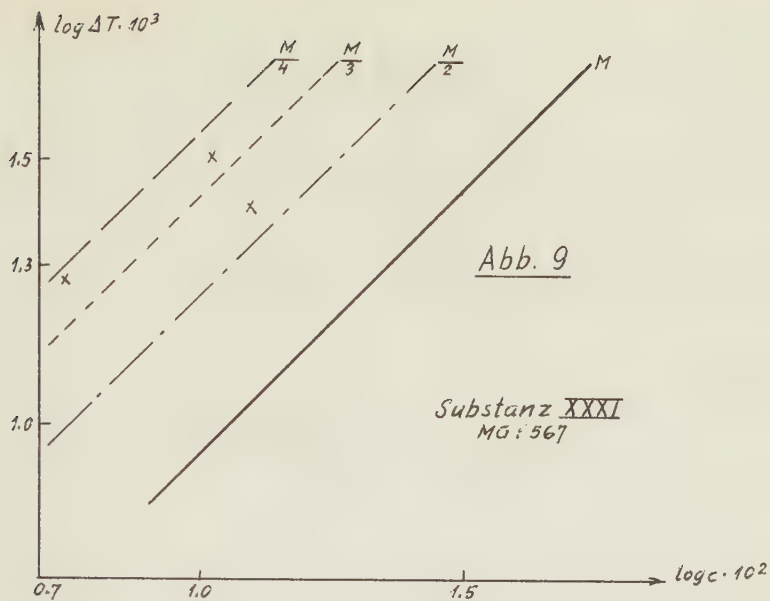
Die erhaltenen Messwerte sind in den Tabellen am Ende des praktischen Teiles aufgeführt. In den Abbildungen 1-13 sind die jeweiligen Messwerte in einem $\log T / \log c$ -Diagramm zusammengestellt. Dieses Schema bietet den Vorteil, dass sich die Gefrierpunktsdepressionen für die verschiedenen Molekulargewichtsstufen auf jeweils um 45° gegen die Abszisse geneigten Geraden anordnen.

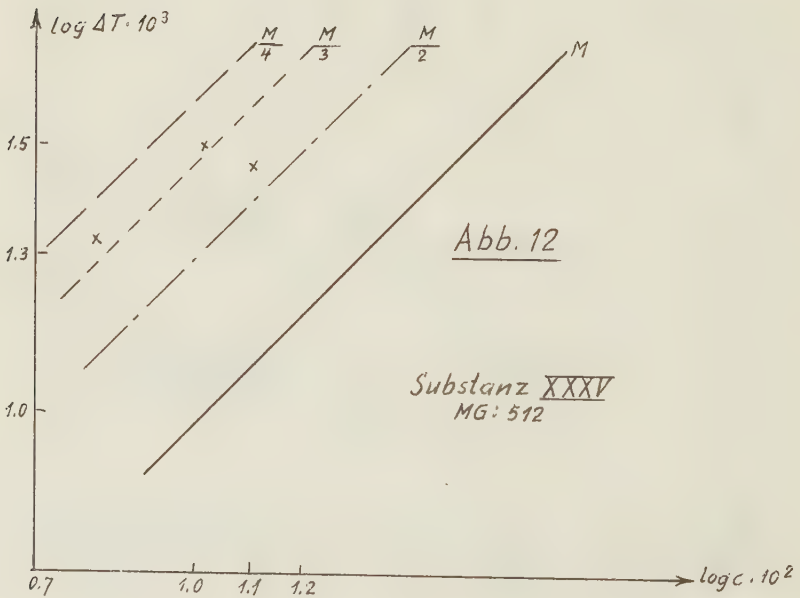
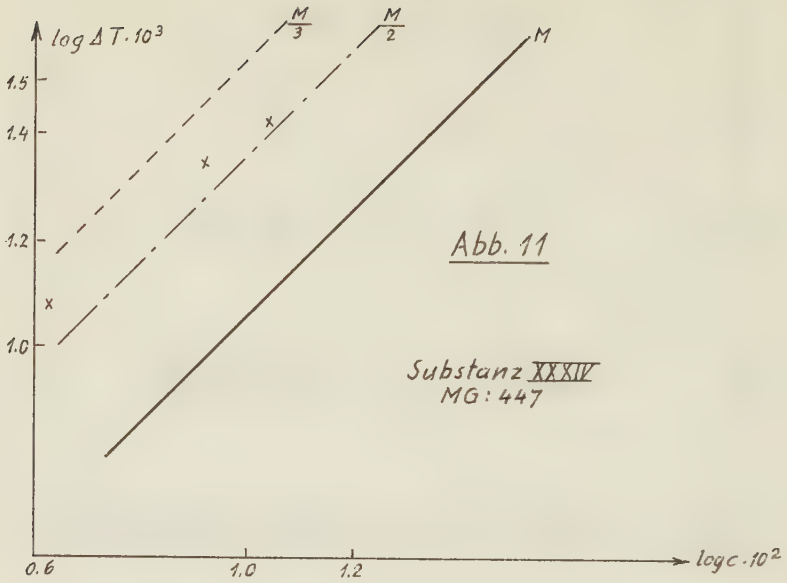


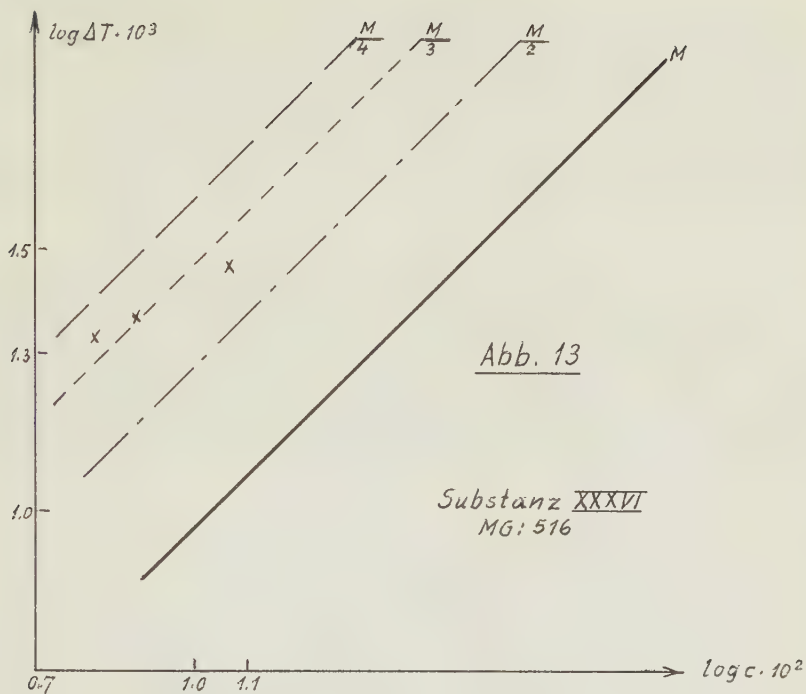












2. Diskussion der Ergebnisse

Die osmotischen Messungen führten zu den folgenden Ergebnissen:

1. Sämtliche der von uns vermessenen Substanzen zeigen Gefrierpunktsdepressionen, die mindestens doppelt so gross sind wie die für das wirkliche Molekulargewicht berechneten Depressionen. Damit ist der Perlschnureffekt auch für Substanzen mit stickstoffhaltigen Atombrücken zwischen den Ringbausteinen eindeutig bewiesen. Ferner zeigte sich kein Unterschied im kryoskopischen Verhalten zwischen den Schiffschen Basen (Substanzen XIX, XXXI, XXXV) und den aus diesen durch Hydrierung hervorgegangenen Aminen. Die Versteifung der die Ringbausteine verbindenden Atombrücken durch die Doppelbindung ist also innerhalb der erzielten Messgenauigkeit ohne Einfluss auf den osmotischen Anomalie Effekt.

2. Bei den Stoffen mit verzweigten Perlschnurmolekülen (Substanzen XXV und XXVI) beträgt das scheinbare Molekulargewicht $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ des wirklichen. Danach ist der Perlschnureffekt hier nur etwa halb so gross wie er auf Grund der Zahl der Molekülbausteine zu erwarten ist. Diese Beobachtung zeigt eine gewisse Analogie zu den Angaben von F. Klages und J. Fessler (17), die bei verzweigten Perlschnurmolekülen unter Umständen sogar ein völliges Verschwinden des Anomalie-Effektes feststellten.

3. Sowohl bei den sich vom Benzidin, als auch bei den sich von 4,4'-Diaminodiphenylmethan ableitenden Perlschnurverbindungen (Substanzen XXVIII, XXX, XXXI, XXXII, XXXIV, XXXV und XXXVI) sind die beobachteten Molekulargewichte nur ungefähr $\frac{1}{3}$ der berechneten. Es sieht also so aus, als ob die beiden mittleren Molekülbausteine nur als „eine Perle“ fungieren. Immerhin liegen einige Werte zwischen $\frac{1}{3}$ M und $\frac{1}{4}$ M. Es kann infolgedessen bei der relativ breiten Fehlergrenze der Methode nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass bei grösserer Verdünnung das Molekulargewicht doch einem Viertel des wirklichen zustrebt.

4. Die verschiedenartige Besetzung der Ringbausteine mit Chloratomen hat, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, zu keiner wesentlichen Beeinflussung des Perlschnureffekts geführt.

Praktischer Teil (A)

1. Zur Darstellung der γ -Duryl- γ -ketobuttersäure:

Diese Ketosäure wurde nach der Vorschrift von F. Muhr (B. 28, 3217) aus Bernsteinsäureanhydrid und Durol über die Friedel-Crafts-Synthese dargestellt, zeigte aber mit 159-161° einen um 42-44° höheren Schmelzpunkt als angegeben. Wir hielten die Verbindung, die die richtige Elementzusammensetzung und das richtige Äquivalentgewicht aufwies, zu Anfang als ein Isomeres der Säure, bis wir erfuhren, dass auch amerikanische Autoren (20) dasselbe Schmelzverhalten beobachteten.

2. Versuch der Reduktion der γ -Duryl- γ -ketobuttersäure zur γ -Durylbuttersäure nach der Methode von Huang-Minlon

In einen mit Rückflusskühler versehenen 100 cm³ Rundkolben wurden 9.4 g (= 0.04 Mol) γ -Duryl- γ -ketobuttersäure, 50 cm³ Diglykol und 10 cm³ 85proz. Hydrazinlösung gegeben und bei einer Ölbadtemperatur von 150-160°C 18 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts hatte man denselben mit 10 g pulverisiertem Kaliumhydroxyd versetzt und im offenen Kolben innerhalb einer Stunde auf 200° angeheizt. Die Badtemperatur musste 3 Stunden unverändert beibehalten werden. Beim Eingiessen der erkalteten Reaktionslösung in Eiswasser setzte sich ein dunkelbraunes sirupartiges Produkt ab, welches ausgewaschen und mit Sodalösung ausgezogen wurde. Als saurer Bestandteil konnte aber nur die γ -Duryl- γ -ketobuttersäure in einer Menge von etwa 0.5 g zurückerhalten werden. Die als Hauptprodukt angefallene braune Schmiere löste sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln und ergab kein Kristallisat. Auch die Wiederholung dieses Reduktionsversuches zeitigte kein anderes Ergebnis.

3. Versuch zur Darstellung des γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorids

a) Aus γ -Duryl- γ -ketobuttersäure und Thionylchlorid

Zu 9.5 g (= 0.04 Mol) γ -Duryl- γ -ketobuttersäure wurden in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben 50 g Thionylchlorid gegeben und bei einer Badtemperatur von 80-85° am Rückfluss gekocht. Nach kurzer Zeit war der anfänglich gelbgrüne Kolbeninhalt dunkelbraun geworden. Nach dreistündigem Sieden des Thionylchlorids, währenddem sich reichlich Chlorwasserstoff entwickelte, zeigten sich an der Kolbenwand dunkelbraune Schmieren. Obwohl die fortlaufende Gasentwicklung noch kein Ende der Umsetzung erkennen liess, wurde diese abgebrochen und die dunkelbraune Reaktionslösung der Vakuumdestillation unterworfen, um so möglichst schonend das überschüssige Thionylchlorid, das in einer Falle aufgefangen und dessen Siedepunkt anschliessend kontrolliert wurde, zu entfernen.

Im Reaktionsgefäß verblieb ein teerartig aussehendes Produkt, das bald zu einem spröden Körper erstarrte.

Nachdem ein Parallelversuch ebenfalls zu diesem negativen Ergebnis geführt hatte, wurde versucht, durch Änderung der Reaktionsbedingungen zum gewünschten Säurechlorid zu kommen. Aber weder die Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel für das Säurechlorid, noch die Durchführung der Umsetzung bei der Temperatur des Eisbades zeitigten einen positiven Verlauf der Reaktion. Schliesslich wurde noch versucht, mittels Zinkchlorid als Katalysator das Ketosäurechlorid zu erhalten, obwohl in unserem Falle damit eigentlich schon die Bedingung für eine Friedel-Crafts-Reaktion gegeben ist, falls intermediär ein Säurechlorid entsteht. Bereits bei der Zugabe von Zinkchlorid verfärbte sich die grüngelbe Lösung schwarzbraun, und es erfolgte spontan eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung. Es konnte schon nach einer halben Stunde Reaktionsdauer nur mehr der bekannte schwarze, spröde Körper erhalten werden, in welchem weder durch den Geruch noch durch Kochen mit Wasser ein Säurechlorid festgestellt werden konnte. Die Hochvakuumdestillation dieses kunsthartzartigen Produktes bis zu einer Ölbadtemperatur von 175°C zeitigte kein Ergebnis. Indessen wurde im Sodauszug Bernsteinsäure festgestellt, und bei der Wasserdampfdestillation konnten geringe Mengen Durol isoliert werden, obwohl man von der reinen Durylketobuttersäure ausging.

b) Aus Durol und Bernsteinsäuredichlorid:

In ein Kölbchen, ausgestattet mit Claisenaufsatz, Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 6.20 g (0.04 Mol) Bernsteinsäuredichlorid, das aus Bernsteinsäureanhydrid und Thionylchlorid mittels Zinkchlorid als Katalysator dargestellt worden war, sowie 6 g Aluminiumchlorid gegeben. Hierzu liess man eine Lösung von 5.4 g (0.04 Mol) Durol in 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff langsam zutropfen, wobei sich der Kolbeninhalt sogleich dunkelbraun färbte und Chlorwasserstoffentwicklung einsetzte. Nach beendetem Eintropfen wurde vier Stunden am Rückfluss gekocht, dann der Schwefelkohlenstoff und anschliessend im Vakuum das nicht umgesetzte Bernsteinsäuredichlorid abdestilliert. Nachdem das Durol über die Wasserdampfdestillation und die Bernsteinsäure durch Ausziehen mit Sodalösung abgetrennt worden war, resultierte bei diesem Versuch wieder das schwarzbraune, kunsthartzartige, spröde Produkt. Es konnte im Sodauszug keine γ -Duryl- β -ketobuttersäure festgestellt werden, wie zu erwarten gewesen wäre, falls das β -Duryl- β -ketobuttersäurechlorid zum Zeitpunkt der Aufarbeitung vorgelegen hätte.

4. Darstellung des 1,4-Didurylbutandion-1,4

a) Aus Durol und intermediär gebildetem γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorid nach Friedel-Crafts:

In einen kleinen Dreihalskolben, der ausgestattet ist mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflusskühler, werden analog zu Versuch 3 a) 9.5 g ($\frac{1}{25}$ Mol) γ -Duryl- γ -ketobuttersäure und 5g Thionylchlorid sowie 20 cm³ Schwefelkohlenstoff gegeben und am Rückfluss zwei Stunden gekocht. Zu der wiederum braunschwarzen Reaktionslösung werden unter Rühren erneut 6 g Aluminiumchlorid zugefügt und dazu langsam 5.4 g Durol, gelöst in 30 cm³ Schwefelkohlenstoff, zutropft. Anschliessend ist eine entschieden lebhaftere Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten wie vordem. Nach weiteren drei Stunden am Rückfluss wird der Grossteil des Schwefelkohlenstoffs abdestilliert und der Kolbeninhalt auf mit Salzsäure versetztes Eis gegossen. Es fällt ein dunkelbraunes, viskoses Produkt aus, das man abnutsch und nacheinander mit Salzsäure, Wasser und Sodalösung behandelt und anschliessend mit Wasser nachwäscht. Nach dem Trocknen dieses braunen, nun krümeligen Stoffes wird dieser mit Äther digeriert, mit welchem Lösungsmittel sich die ihn braun färbenden Verunreinigungen gut herauslösen lassen. Die so erhaltene weissliche Verbindung, das 1,4-Didurylbutandion-1,4 lässt sich am besten aus Benzol umkristallisieren und erscheint daraus in Form von Sternchen oder Prismen.

Die Substanz schmolz bei 215°C. Die Ausbeute betrug jedoch nur 1.2 g = 8.5% der Theorie. Die Mischschmelzprobe mit dem in Versuch 4 b dargestellten Präparat ergab den Mischschmelzpunkt von 215-216°C.

Die bei der Aufarbeitung angefallene Schwefelkohlenstoffphase wurde auf evtl. vorhandenes weiteres Diketon untersucht. Zu diesem Zweck wurde erst das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene feste, zerkleinerte Destillationsrückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der etwas Durol überging. Als Hauptprodukt resultierte aber auch bei diesem Versuch nur die schwarze, spröde Masse, die mit keinem Lösungsmittel ein Kristallisat ergab.

b) Aus 2 Molekülen Durol und Bernsteinsäuredichlorid über eine Friedel-Crafts-Synthese:

In einem mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührwerk versehenen 1 l Dreihalskolben werden 67 g Durol in 450 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und dann 70 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid hinzugegeben. Sodann werden 58 g Bernsteinsäuredichlorid, verdünnt mit etwa der gleichen Volumenmenge Schwefelkohlenstoff, bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren der vorgelegten Lösung langsam zutropft, wobei sich der Kolbeninhalt sogleich grünlich-schwarz, nach kurzer Zeit braunschwarz färbte. Die Chlorwasserstoffentwicklung ist anfangs

mässig, wird nach etwa 15 Minuten aber ziemlich heftig. Nach einigen Stunden Rührens wird die Chlorwasserstoffentwicklung schwächer, und man gibt den Kolben in ein Wasserbad, dessen Temperatur so gehalten ist, dass der Schwefelkohlenstoff gut siedet. Nach 18stündiger Reaktionsdauer wird, obgleich die Gasentwicklung noch nicht zum Stillstand gekommen ist, die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs (etwa zu $\frac{3}{4}$) abdestilliert, und der Kolbeninhalt in ein Becherglas auf mit Salzsäure versetztes Eiswasser gegossen. Es fällt ein ölig-zähes, braunes Produkt aus, das abgenutscht und erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit Sodalösung durchgewaschen wird. Das so erhaltene hellbraune, viskose Produkt wird auf dem Tonteller getrocknet und die nun krümelig gewordene Substanz mit Äther digeriert, wobei sich die Verunreinigungen in demselben lösen. Beim Abnutschen hinterbleibt eine grauweisse Verbindung, die einen Rohschmelzpunkt von 205-208° zeigt und am besten aus Benzol umkristallisiert wird. Vorteilhaft für die Reinigung dieses Rohproduktes ist das Kochen mit Benzol, dem Aluminiumoxyd zugegeben ist. Nach wiederholtem Umkristallisieren erhält man das Diketon in Form schöner, weisser Prismen oder Säulen, die nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator einen Schmelzpunkt von 216-217° zeigen. Die Ausbeute beträgt 32 g (= 36.3% der Theorie).

$C_{24}H_{30}O_2$ (M. = 350.470)

Ber. : C 82.24 H 8.62

Gef. : C 82.03 H 8.46

Rastbest. : 341

Von dem Filtrat des vorbeschriebenen ölig zähen Rohproduktes, das zu Anfang der Aufarbeitung angefallen war, wurde die schwarzbraun gefärbte Schwefelkohlenstoffphase erst mit Wasser, dann mit Sodalösung durchgeschüttelt und mit Wasser nachgewaschen, anschliessend in eine Schale gegeben und das Lösungsmittel vollends abgedunstet. Es verblieb ein schwarzbrauner, dicker Sirup, der nach kurzer Zeit zu einer festen Masse erstarrte. Die Abtrennung des Durols aus dem einschliessenden dunklen Körper erfolgte über die Wasserdampfdestillation der fein zerteilten festen Masse. Im Destillierkolben verblieb ein schwarzes, dickliches Öl, das beim Abkühlen fest wurde, sich sehr leicht in allen Lösungsmitteln löste und keine kristallinen Produkte ergab. Somit war also das gesamte Diketon schon abgetrennt worden. Die Menge des zurückgewonnenen Durols betrug bei diesem Versuch 21 g, das sind 31.3%, bezogen auf das eingesetzte Produkt. Von dem schwarzen Körper (wahrscheinlich ein Polymerisat) wurden 24 g erhalten.

5. Versuche zur Darstellung des Hydrazons des 1,4-Didurylbutandions-1,4

- a) 2 g 1,4-Didurylbutandion-1,4 wurden in 50 cm³ heissem Alkohol gelöst und mit 20 cm³ wasserfreiem Hydrazin 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Statt des Hydrazons fiel jedoch beim Abkühlen das Diketon wieder aus.

- b) Um die Reaktionstemperatur zu erhöhen, wurde bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen Pyridin als Lösungsmittel angewendet. Aber auch hier wurde statt des erwarteten Hydrazons das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

6. Darstellung des 1,4-Didurylbutandiol-1,4 über die Reduktion des 1,4-Didurylbutandion-1,4 mit Lithiumalanat in Äther

In einen 1 l Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 10 g (0.03 Mol) 1,4-Didurylbutandion-1,4 in 350 cm³ trockenem Äther suspensiert. Zu diesem Ansatz wird im Verlauf von einer Stunde eine Suspension von 2 g Lithiumalanat in 150 cm³ trockenem Äther möglichst gleichmässig hinzuge tropft. Nach anschliessendem sechs stündigen Kochen am Rückfluss bei welchem sich die grau weisse Suspension mehr und mehr auf hellt, wird der Äther bis auf etwa 50 cm³ abdestilliert. Den Kolbeninhalt giesst man dann in eine grössere Schale und dunstet das restliche Lösungsmittel langsam auf dem Wasserbad ab. Anschliessend* wird das grau weisse, in der Schale befindliche Produkt in kleinen Portionen auf mit Salzsäure versetztes Eiswasser gegossen. Hierfür ist das völlige Abdestillieren des Äthers notwendig, da andernfalls die durch das überschüssige Lithiumalanat verursachten Feuererscheinungen leicht zur Explosion des Äther-Luftgemisches über dem Eiswasser führen können. Der im Eiswasser ausgefallene grau weisse Niederschlag wird abgenutscht, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit reichlich Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei etwa 120° getrocknet. Es werden so 9.5 g Rohprodukt erhalten. Zur Umkristallisation wird diese getrocknete Substanz mit Essigester versetzt und am Rückfluss gekocht. Es ist vorteilhaft, diese siedend heisse Lösung in kleinen Portionen durch ein Faltenfilter zu giesen und dieselbe immer wieder bis zum Sieden zu erwärmen, da andernfalls das Filter sofort durch die auskristallisierende Verbindung verstopft wird. Im Filter verbleiben nur geringe grauschwarze Verunreinigungen. Das 1,4-Didurylbutandiol-1,4 kristallisiert in schönen Blättchen oder Nadeln aus Essigester aus und zeigt einen Schmelzpunkt von 204-205°C. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 8 g = 80% der Theorie.

$C_{24}H_{34}O_2$ (M. = 354.512)

Ber. : C 81.30 H 9.67

Gef. : C 80.46 H 9.24

Rastbest. : 363

7. Versuch zur Darstellung des 1,4-Didurylbutans aus 1,4-Didurylbutandion-1,4 nach der Reduktionsmethode von Huang-Minlon

7 g (= 0.02 Mol) 1,4-Didurylbutandion-1,4, 50 cm³ Diglykol und 12 cm³ 85proz. Hydrazinlösung werden in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Kölbchen bei einer Ölbadtemperatur von 155-160° 18 Stunden am Rückfluss ge-

kocht. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts wird dieser mit 10 g feingepulvertem Kaliumhydroxyd versetzt und dann im offenen Kolben innerhalb von einer Stunde auf 200° angeheizt. Diese Badtemperatur belässt man drei Stunden lang und giesst dann die erhaltene Reaktionslösung auf Eis. Dabei scheidet sich ein dunkelbraunes schmieriges Produkt ab, das erst mit Wasser gewaschen und dann auf dem Tonteller getrocknet wird. Die in geringer Menge erhaltene krümelige Substanz wird mit Essigester und Tierkohle versetzt und am Rückfluss gekocht. Mit genanntem Lösungsmittel gelingt es noch am besten, das stark verunreinigte Reaktionsprodukt von Schmier zu befreien. Jedoch wies trotz mehrfachen Umkristallisierens der Substanz diese noch eine hellbraune Farbe auf und konnte nicht weiter gereinigt werden. Die Substanz schmolz bei 208-212°C. Die Ausbeute betrug 0.6 g = 8.5% der Theorie.

Das Verfahren von Huang-Minlon wurde zugunsten der unter Punkt 5 und 6 aufgeführten Methode aufgegeben.

8. Darstellung des 1,4-Didurylbutans durch Reduktion des 1,4-Didurylbutandiols-1,4 mit Kaliumjodid und unterphosphoriger Säure in Eisessig

In einem mit Rückflusskühler versehenen 500 cm³ Rundkolben werden 7.1 g (0.02 Mol) 1,4-Didurylbutandiol-1,4 und 200 cm³ Eisessig gegeben. Dann erhitzt man kurz bis zum Sieden des Lösungsmittels, lässt etwas abkühlen und gibt 13.5 g feinpulverisiertes Kaliumjodid hinzu, wobei der Kolbeninhalt hellbraun wird. Beim erneuten Aufsieden färbt sich die Lösung durch ausgeschiedenes Jod rotbraun und wird vorteilhaft schon jetzt mit 20 cm³ 57-60proz. unterphosphoriger Säure versetzt. Hierbei hellt sich der Kolbeninhalt auf und aus der nun leicht gelblichen Lösung flockt eine weisse Substanz aus, die beim anschliessenden Kochen am Rückfluss wieder verschwindet. Nach fünf- bis sechstündigem Sieden am Rückfluss, währenddem oft Farbvertiefung eintritt, die aber durch ein paar Tropfen unterphosphoriger Säure wieder rückgängig gemacht wird, engt man die Reaktionslösung auf etwa ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens ein. Dabei scheiden sich häufig weisse Flocken ab. Die Eisessiglösung wird nun auf Eis gegossen. Der Kohlenwasserstoff fällt als ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag aus, der abgutscht, mit heisser Natriumsulfitlösung kräftig durchgewaschen und dann mit reichlich Wasser nachgewaschen wird. Das im Trockenschrank bei 120° getrocknete amorphe Produkt wird in siedendem Essigester (oder Eisessig) gelöst, mit Tierkohle versetzt und kurz am Rückfluss gekocht. In kleinen Anteilen wird der siedendheisse Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter gegeben. Aus dem fast farblosen Filtrat kristallisiert sogleich das 1,4-Didurylbutan in schönen, weissen, perlmutglänzenden Blättchen aus und schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 240-242°C. Die Ausbeute beträgt 4.5 g = 70.3% der Theorie.

$C_{24}H_{34}$ (M. = 322.512)

Ber. : C 89.43 H 10.63

Gef. : C 88.9 H 10.4

Rastbest. : 309

Das Präparat erwies sich auf Grund einer Zerewitinoff-Bestimmung als frei von 1,4-Didurylbutandiol-1,4.

9. Versuch zur Darstellung des dreigliedrigen Diketons VI aus 1,4-Didurylbutan und intermediär gebildetem γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorid nach Friedel-Crafts

In einem mit Rückflusskühler ausgestatteten 250 cm³ Rundkolben wurden 9.5 g (= 0.04 Mol) γ -Duryl- γ -ketobuttersäure und 50 g Thionylchlorid gegeben und am Rückfluss 3 Stunden gekocht. Dann liess man abkühlen, gab 50 cm³ Schwefelkohlenstoff zum Reaktionsgemisch hinzu und erwärmte wieder am Rückfluss. Währenddessen wurden in einem 500 cm³ Dreihalskolben, der mit Rührwerk und Rückflusskühler versehen war, 13 g (0.04 Mol) trockenes 1,4-Didurylbutan, gelöst in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff und 11 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Zu diesem zweiten Ansatz wurde die noch lauwarmer erste Reaktionslösung unter ständigem Rühren in kleinen Anteilen hinzugegeben. Nach der so erfolgten Zugabe des intermediär gebildeten Säurechlorids, wurde drei Stunden am Rückfluss gekocht und dann trotz der noch reichlichen Chlorwasserstoffentwicklung, abgebrochen.

Zuerst wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und dann feinzerstossenes Eis, anschliessend verdünnte Salzsäure, in den Kolben gegeben. Nach etwa einer Stunde konnte das öligviskose Reaktionsprodukt, abgenutscht werden. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde die Substanz für etwa eine Stunde in Sodälösung gebracht und wieder mit Wasser gewaschen, um anschliessend der Wasserdampfdestillation unterworfen zu werden, die 1.5 g Durol ergab. Aus dem Sodauszug kristallisierten beim Ansäuern 2 g γ -Duryl- γ -ketobuttersäure aus, die auf Grund der Mischschmelzprobe und der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast als solche identifiziert werden konnte. Sodann wurde versucht, die als Hauptprodukt angefallene dunkelbraune Masse in kristalline Produkte überzuführen. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche scheiterten jedoch an der uneingeschränkten Löslichkeit der Substanz in allen organischen Lösungsmitteln.

Beim Verreiben von 11 g des dunkelbraunen Produktes mit Essigester schieden sich wieder 1,2 g eines Kristallisats ab, das sich auf Grund seines sehr unscharfen Schmelzpunktes als Stoffgemisch zu erkennen gab. Die Substanz konnte durch sechs- bis achtmaliges wechselweises Umkristallisieren mit Essigester und Eisessig in zwei Bestandteile zerlegt werden, die bei 239-240°C bzw. bei 213-214°C schmolzen und durch die Mischschmelzprobe sowie die Molekulargewichtsbe-

stimmung nach Rast als 1,4-Didurylbutan und 1,4-Didurylbutandion-1,4 identifiziert werden konnte. Beide Verbindungen wurden in annähernd gleicher Menge erhalten.

10. Versuch zur Darstellung des Tetraketons IX aus 1,4-Didurylbutan und einem Überschuss des intermediär gebildeten γ -Duryl- γ -ketobuttersäurechlorids nach Friedel-Crafts

Zu 40 g (etwa 0.15 Mol) γ -Duryl- γ -ketobuttersäure wurden in einen 500 cm³ Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestattet ist, 200 g Thionylchlorid gegeben und zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Trotz immer noch reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung liess man das Reaktionsgemisch abkühlen. Sodann wurden 22 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid, suspendiert in 150 cm³ Schwefelkohlenstoff, dem Kolbeninhalt zugegeben und sogleich unter Rühren 13 g (= 0.04 Mol) trockenes 1,4-Didurylbutan, gelöst in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft. Dabei konnte schon in der Kälte eine verstärkte Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet werden. Nach weiteren drei Stunden Kochens am Rückfluss, hatte sich im Kolben ein dunkelbrauner zäher Klumpen gebildet, der das Rühren sehr erschwerte. Es wurde die Reaktion wieder um noch vor dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung abgebrochen, zuerst der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und dann mit Salzsäure versetztes Eiswasser vorsichtig in den Kolben gegeben. Nach etwa einer Stunde wurde das dunkelbraune, äusserst zähe Reaktionsprodukt abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen und mit einer Sodalösung digeriert.

Aus diesem Sodauszug kristallisierten beim Ansäuern 8 g einer Säure aus, die auf Grund einer Mischschmelzprobe und Molekulargewichtsbestimmung nach Rast als die γ -Duryl- γ -ketobuttersäure identifiziert werden konnte. Das dunkelbraune Hauptprodukt der Reaktion wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der 2 g Durol übergingen. Mit dem bei dieser Operation im Destillationskolben verbliebenen plastischen Rückstand wurden wieder zahlreiche Kristallisationsversuche unternommen. Wie im vorbeschriebenen Versuch gelang es auch hier, durch Verreiben der in einer Menge von 16 g angefallenen schwarzbraunen Masse mit 100 cm³ Essigester 3 g eines Kristallisats zu erhalten. Es war ebenfalls ein Mischprodukt (Schmelzintervall 201-209°C), das sich wie bei Versuch 9 durch wechselweises Umkristallisieren aus Eisessig und Essigester in zwei Komponenten zerlegen liess. Diese konnten durch Mischschmelzprobe und Molekulargewichtsbestimmung nach Rast wieder als 1,4-Didurylbutan und 1,4-Didurylbutandion-1,4 identifiziert werden. Die Ausbeute an Reinprodukten betrug 1 g für den Kohlenwasserstoff und 1.5 g für das Diketon.

11. Versuche zur Darstellung von p,p'-Dibrom-1,4-didurylbutan

a) Aus 1,4-Didurylbutan und Brom mit Hilfe eines Katalysators

In einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 250 cm³ Dreihalskolben wurden 4 g (= $\frac{1}{80}$ Mol) 1,4-Didurylbutan und 100 cm³ Chloroform sowie einige Körnchen Jod eingetragen und gerührt. Nach völligem Lösen des Jods wurde der Kolben in eine Eis-Kochsalzmischung gebracht und unter weitgehendem Lichtausschluss und Rühren langsam eine Lösung von 4 g ($\frac{1}{40}$ Mol) Brom in 20 cm³ Chloroform zugetropft. Hierbei konnten weder eine Bromwasserstoffentwicklung noch eine allmähliche Farbaufhellung beobachtet werden. Nach erfolgter Bromzugabe und anschliessendem achttündigem Rühren, wieder unter Kühlung und Lichtausschluss, wurde die Reaktion abgebrochen und der von nicht umgesetztem Brom dunkelrotbraune Kolbeninhalt mit wässriger Natriumdithionitlösung kräftig durchgeschüttelt, bis die Bromfarbe verschwunden war. Nach dem Durchwaschen der Chloroformphase mit Wasser und dem anschliessenden Trocknen mit Calciumchlorid wurde das Chloroform auf dem Wasserbad entfernt und der so erhaltene bräunliche Eindampfrückstand einige Zeit mit 50 cm³ Eisessig am Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren und Abkühlen dieser Lösung setzte sich allmählich ein flockiger Niederschlag ab, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig bei 183-194° schmolz. Die Ausbeute daran betrug 3.5 g. Da es sich vermutlich um ein Stoffgemisch handelte, wurde eine Zerlegung in die Komponenten durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln versucht. Dies führte bei Verwendung eines Eis-Kochsalzgemisches zu einer Substanz, die aus Eisessig umkristallisiert, bei 197-202°C schmolz und einen Bromgehalt von nur 9.8% zeigte. (Vergleiche Tabelle II, S. 44).

Ein zweiter, analog durchgeführter Versuch ergab wiederum statt des für das p,p'-Dibrom-1,4-didurylbutan errechneten Bromgehaltes von 33.3% einen solchen von nur 8.6%. (Vergleiche Tabelle II, S. 44).

Schmelzpunkt dieser Substanz 187-198°C

Ausbeute 3.5 g

Ein dritter Versuch, bei welchem das Jod als Katalysator durch 0.5 g Eisenfeile ersetzt wurde, lieferte eine Substanz mit einem Bromgehalt von 7.2%. (Vgl. Tabelle II, S. 44)

Schmelzpunkt dieser Substanz 189-198°C

Ausbeute 4.2 g

Die weiteren Versuche erfolgten unter Abänderung der Reaktionsbedingungen bei gleichbleibender Menge des eingesetzten 1,4-Didurylbuts:

Bei Anwendung einer Eis-Kochsalzmischung als Kühlungsmittel und der dreifachen Brommenge wurden Verbindungen mit einem Bromgehalt von 48.2% bzw. 43.16% erhalten, deren Schmelzintervall zwischen 267° und 286°C lag. (Vgl. Tabelle II, S. 44).

Der Einsatz der fünffachen der für die Bromierung notwendigen stöchiometr. Brommenge bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen ergab eine Verbindung mit einer Brommenge von 63.2%. Dieselbe schmolz bei 270° -293° C.

(Vgl. Tabelle II unten)

Derselbe Versuch, auf dem Wasserbad und im Tageslicht durchgeführt, erbrachte ein Produkt mit einem Bromgehalt von 70.3%. Diese Substanz sinterte bei 274° C und war bei 311° eine dunkelbraune Schmelze geworden.

(Vgl. Tabelle II, unten)

In der nachfolgenden Tabelle II sind die bei diesen Versuchen erhaltenen Bromwerte den für die Bromierungsstufen des 1,4-Didurylbutans berechneten gegenübergestellt:

Versuch Nr.	Mol Brom Mol Didurylbutan	Bromgehalt des Reaktionsproduktes					
		gefunden.	berechn. für Aufnahme von				
			2 Mol	3 Mol	4 Mol	7 Mol	9 Mol
1	2 : 1	9.8	33.3	-	-	-	-
2	2 : 1	7.2	33.3	-	-	-	-
3	2 : 1	8.6	33.3	-	-	-	-
4	6 : 1	43.16	33.3	42.9	-	-	-
5	6 : 1	48.2	33.3	-	50.2	-	-
6	10 : 1	63.2	33.3	-	-	60	-
7	10 : 1	70.3	33.3	-	-	-	70

b) Aus Bromdurol und Bernsteinsäuredichlorid über die Friedel-Crafts-Synthese

In einem mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500 cm³ Dreihalskolben wurden 20 g Bromdurol, 200 cm³ Schwefelkohlenstoff und 15 g pulverisiertes Aluminiumchlorid gegeben und sogleich unter Rühren mit dem langsamen Eintropfen einer Lösung von 15 g Bernsteinsäuredichlorid in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff begonnen. Es setzte sogleich eine kräftige Chlorwasserstoffentwicklung ein, und der Kolbeninhalt färbte sich dunkelbraun. Nach achtstündiger Reaktion bei Zimmertemperatur, wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Kolbeninhalt mit zerstoßenem Eis und mit Salzsäure versetzt. Hierbei schied sich ein schwarzbraunes, klebriges Produkt ab, das nach Waschen mit Wasser, Digerie-

ren mit Sodalösung und Trocknen auf dem Tonteller eine plastische Masse ergab. Aus dieser gelang es weder mit Lösungsmitteln noch über die Wasserdampfdestillation (etwa Durol, Bromdurol!) kristallisierte Substanzen zu erhalten.

12. Die Chlormethylierung des 1,4-Didurylbutans

In einem mit Rührwerk, Rückflusskühler und Gaseinleitrohr versehenen 500 cm³ Dreihalskolben wurden 4 g 1,4-Didurylbutan, 60 cm³ einer 35proz. Formalinlösung, 60 cm³ konzentrierte Salzsäure und 150 cm³ Wasser bei 70-75°C Badtemperatur kräftig gerührt. Dabei leitete man Chlorwasserstoffgas durch die Reaktionslösung. Bei der nach 4stündiger Reaktionsdauer erfolgenden Aufarbeitung des Versuches mit Eiswasser konnte indessen nur das unveränderte Ausgangsprodukt in ca. 80proz. Ausbeute zurückgewonnen werden, wie die Mischschmelzprobe mit 1,4-Didurylbutan ergab.

13. Die Einwirkung von Phosgen auf 1,4-Didurylbutan unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion

Ein mit Rührwerk und Gaseinleitrohr ausgestatteter 250 cm³ Dreihalskolben wurde in eine Kältemischung (Eis-Kochsalz) gestellt, und nach einer Viertelstunde etwa 10 cm³ mit Schwefelsäure getrocknetes Phosgen hineinkondensiert. Dann wurden langsam 6.5 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt und anschliessend unter langsamem Rühren in kleinen Anteilen 4 g 1,4-Didurylbutan zugegeben, wobei eine Braunfärbung des Kolbeninhalts zu beobachten war. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte durch wechselweises Aufheben und Wiedereinsetzen der Kühlung geregelt werden. Zur Beendigung des Umsatzes wurde der Kolben einige Zeit bei Zimmertemperatur stehengelassen, und schliesslich der inzwischen zäh und dunkelbraun gewordene Inhalt auf dem Wasserbad von etwa noch vorhandenen Phosgenresten befreit. Im Kolben hinterblieb eine schwarzbraune feste Masse (A). Versuche, daraus das erwartete Säurechlorid der p,p'-Didurylbutan-dicarbonsäure XVI durch Extrahieren mit Lösungsmitteln, insbesondere mit Ligroin zu erhalten, misslangen.

Die Wasserdampfdestillation von A ergab 2 g Durol, das bei 74°C schmolz. Der anschliessend durchgeführte Sodauszug von A lieferte beim Ansäuern keine dem Säurechlorid zugrundeliegende Carbonsäure.

Trotz Änderung der Reaktionsbedingungen, wie z. B. Vorlegen des Kohlenwasserstoffs statt des Phosgens beim ersten Versuch, Herabsetzung der Phosgenkonzentration durch Verdünnen mit Tetrachlorkohlenstoff oder längeres Kühlen während der Reaktion, scheiterten auch die anderen, mit Phosgen und Aluminiumchlorid durchgeführten Versuche.

14. Die Einwirkung von Terephthalylchlorid auf 1,4-Didurylbutan unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Synthese

8 g ($\frac{1}{40}$ Mol) 1,4-Didurylbutan wurden mit 250 cm³ Schwefelkohlenstoff in einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen 500 cm³ Dreihalskolben gegeben und unter Rühren mit 6.5 g pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzt. Innerhalb einer Stunde wurden 2.5 g Terephthalylchlorid, gelöst in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff, hinzugetropft und anschliessend am Rückfluss 3 Stunden gekocht. Bei der für Friedel-Crafts-Synthesen üblichen Aufarbeitung mit Eiswasser fiel als Reaktionsprodukt wiederum eine schwarzbraune, äusserst zähe Substanz an, die sich in allen Lösungsmitteln als weitgehend unlöslich zeigte. Beim Verreiben von 6 g derselben mit Essigester, besser noch mit Tetrachlorkohlenstoff konnten 1.2 g eines kristallisierten, jedoch stark verunreinigten Produktes erhalten werden, das bei 229-235° schmolz. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus einem Tetrachlorkohlenstoff-Methylenchlorid-Gemisch (1 : 1) wurde ein Schmelzpunkt von 240-245° erhalten.

Die Reinausbeute betrug etwa 0.7 g.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab den Wert 419.

Die Reduktion dieser Verbindung nach den Angaben von J. Dasch (13) führte zu einer Verbindung, die bei 214-217°C schmolz.

15. Versuch zur Umsetzung von Durol mit 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäurechlorid nach Friedel-Crafts

Zu einem Gemisch von 9 g Durol, 16 g Aluminiumchlorid und 100 cm³ Schwefelkohlenstoff, das sich in einem mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen 500 cm³ Dreihalskolben befand, wurde langsam die Lösung von 10 g des Säurechlorids der 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10 in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff zugetropft, das durch mehrstündiges Kochen dieser Säure mit Thionylchlorid am Rückfluss dargestellt worden war. Nach vollzogener Zugabe des Säurechlorids wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bei einer Badtemperatur von 45° am Rückfluss gekocht, wobei eine Dunkelfärbung des Kolbeninhalts und starke Chlorwasserstoffentwicklung eintraten. Trotz starken Rührens und der niedrigen Reaktionstemperatur war der Kolbeninhalt nach etwa 15 Minuten zu einer äusserst zähen dunklen Masse geworden, die schliesslich das Rühren unmöglich machte. Nach etwa einer Stunde wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der plastische schwarzbraune Rückstand mit Eiswasser und konzentrierter Salzsäure aufgearbeitet. Aus dem so erhaltenen Reaktionsprodukt konnten über die Wasserdampfdestillation 5 g Durol (etwa 60% der eingesetzten Menge) zurückerhalten werden. Der Sodauszug der durolfreien Substanz ergab beim Ansäuern geringe Mengen (etwa 0.5 g) 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10.

16. Versuch zur Umsetzung von Durol mit Anthracen-9,10-dicarbonsäurechlorid nach Friedel-Crafts

In einem Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500 cm³ Dreihalskolben wurden 45 g Durol, 8 g Aluminiumchlorid und 50 cm³ Schwefelkohlenstoff gegeben. Zu dieser Mischung wurde im Verlauf etwa einer Stunde die Lösung von 5 g des Anthracen-9,10-dicarbonsäurechlorids^{+) in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff hinzugetropft und am Rückfluss gekocht. Gleich zu Anfang der Umsetzung setzte Chlorwasserstoffentwicklung ein, gekoppelt mit zunehmender Verharzung des Kolbeninhalts. Nach etwa einer Stunde wurde die Reaktion abgebrochen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Die Wasserdampfdestillation des wiederum schwarzbraunen, plastischen Reaktionsprodukts lieferte bei diesem Versuch nur 1.3 g (= 15%) der eingesetzten Durolmenge. Bei Lösungsversuchen durch eine bläuliche Fluoreszenz aufmerksam geworden, wurde das schwarzbraune Produkt wiederholt mit Äther digeriert, und anschliessend das Lösungsmittel abgedunstet. Die hierbei in geringer Menge zurückbleibenden Kristalle schmolzen bei 215°C und konnten als Anthracen identifiziert werden.}

17. Versuche zur Umsetzung von Acetodurol mit 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester über die Claisen-Kondensation

a) Mit Kaliumäthylat als Kondensationsmittel

In einem 250 cm³ Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter, wurde zur siedenden ätherischen Lösung des aus 3 g Kalium und 3,5 g Äthanol unter Äther dargestellten Kaliumäthylats innerhalb einer Stunde die ätherische Lösung von 4.8 g Acetodurol gegeben. Anschliessend wurden 4 g ($\frac{1}{4}$ Mol) 9.10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester ebenfalls in ätherischer Lösung zugetropft und dann 8 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sich im Kolben eine hellbraune viskose Masse bildete. Nach dem Erkalten zersetzte man den Kolbeninhalt mit Eis, dem konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt war, und trennte die ätherische Phase ab. Die hellbraune Masse und die Ätherlösung wurden mit Sodalösung digeriert, bzw. durchgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge ergaben beim Ansäuern eine Säure, die bei etwa 280°C unter Zersetzung schmolz und als die 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10 identifiziert werden konnte. Die Ausbeute betrug etwa 1 g (= etwa 30%) bezogen auf den eingesetzten Ester. Aus der Ätherphase konnten fast 2 g Acetodurol isoliert werden, was etwa 40% der eingesetzten Menge entspricht.

+) Dieses Säurechlorid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von H. Beyer und H. Fritsch (21) dargestellt durch Dehydrierung des Dimethylesters der 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10 mit Selen und die anschliessende Verseifung des Anthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylesters mit 10proz. methanolischer Kalilauge. Nach Infreisetzen der Säure erhielt man durch Kochen mit Thionylchlorid am Rückfluss dann das Säurechlorid.

Das hellbraune plastische Hauptprodukt war in organischen Lösungsmitteln unlöslich und konnte somit nicht kristallin erhalten werden.

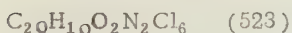
b) Mit Natriumamid als Kondensationsmittel

In einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen 250 cm³ Dreihalskolben wurden zu einer Suspension von 6 g Natriumamid in 100 cm³ trockenen Äther langsam 4 g ($\frac{1}{74}$ Mol) 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäuredimethylester gegeben. Dieser zum Sieden erhitzten Mischung wurde unter Rühren im Verlauf von etwa einer halben Stunde die ätherische Lösung von 4.8 g Acetodurol zugetropft. Bald hatte sich der Kolbeninhalt hellbraun gefärbt, der nach sechsstündigem Sieden am Rückfluss zur Aufarbeitung auf ein Gemisch von Eis und Salzsäure gegossen wurde. Dabei fiel ein hellbraunes klebriges Produkt aus, das ebenso wie die abgetrennte Ätherphase mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung behandelt wurde. Die weitere Aufarbeitung, die analog zu Versuch 18a erfolgte, ergab an kristallinen Verbindungen 0.5 g 9,10-Dihydroanthracen-dicarbonsäure-9,10 und etwas Acetodurol. Vielstündiges Extrahieren mit organischen Lösungsmitteln des in einer Menge von 6 g erhaltenen hellbraunen Produkts führten zu keinem kristallinen Produkt.

Praktischer Teil (B)

1. Darstellung des N,N'-Di-(2,5-dichlorphenyl)-2,5-dichlorterephthalsäureamids

In einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500 cm³ Dreihalskolben wurden 6.8 g 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid und 50 cm³ absol. Äther gegeben und gerührt, bis eine klare Lösung vorlag. Aus dem Tropftrichter wurde dann langsam eine Lösung von 8 g 2,5-Dichloranilin in 100 cm³ absol. Äther zutropft. Dabei fiel ein gelblich-weisser Niederschlag aus, der bald zu einem dünnen Brei und nach Zugabe von Pyridin reinweiss wurde. Nach vierstündigem Rühren und Kochen am Rückfluss wurde die weisse Suspension abgenutscht. Die erhaltene, in Äther gewaschene Substanz, löste sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel. Lediglich in siedendem Nitrobenzol ging sie klar in Lösung, um aber schon bei geringer Abkühlung in feinen weissen Nadeln wieder auszukristallisieren. In Äther gewaschen und anschliessend getrocknet, zeigte die Substanz selbst bei 365°C noch keinen Schmelzpunkt, sondern sinterte nur unter Dunkelfärbung. Die Ausbeute entsprach mit 8.5 g 60.7% der Theorie.



Ber. : % Cl 40.6

Gef. : % Cl 39.5

2. Versuch zur Reduktion der unter 1.) dargestellten Verbindung

a) mit Lithiumaluminiumhydrid:

In einen mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührwerk ausgestatteten 500 cm³ Dreihalskolben wurden 150 cm³ absol. Äther und 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt. Unter Rühren wurde die Suspension von 2 g N,N'-Di-(2,5-dichlorphenyl)-2,5-dichlor-terephthalsäureamid in 100 cm³ absol. Äther in kleinen Anteilen hinzugegeben. Jedesmal machte sich dabei eine weitergehende Bräunlichfärbung der erst weiss-grauen Suspension bemerkbar. Nach beendeter Zugabe der zu reduzierenden Substanz wurde 5 Stunden am Rückfluss gekocht, dann der Äther etwa zur Hälfte abdestilliert und schliesslich der bräunlich-graue Kolbeninhalt unter Rühren langsam auf ein Gemisch von zerstoßenem Eis und konzentrierter Salzsäure geschüttet. Dabei schieden sich dunkelbraune zähe Massen ab, die erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser durchgewaschen und schliesslich mit Soda bzw. Natronlauge digeriert wurden. Anschliessendes Ausschütteln der Lösungen mit Äther ergab keinerlei Kristallinat, ebensowenig die Behandlung der viskosen braunen Massen mit Lösungsmitteln. Da auch die anderen mit Lithiumaluminiumhydrid, mit kleineren Abänderungen (wie z. B. mit Isoamyläther oder Tetrahydrofuran als höhersiedendem Lösungsmittel) durchgeführten Reduktionsversuche keine positiven Ergebnisse zeitigten, wurden die Versuche, die Verbindung mit diesem Reduktionsmittel zu reduzieren, aufgegeben.

b) mit Natriumborhydrid:

Der selbe Versuch wurde bei Anwendung der gleichen Menge des zu hydrierenden Produkts, nun suspensiert in 150 cm³ Äthanol, mit 0.5 g Natriumborhydrid als Reduktionsmittel und 100 cm³ absol. Äthanol als Lösungsmittel durchgeführt. Nach 6-8stündigem Kochen am Rückfluss destillierte man den Alkohol bis auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens ab. Die verbliebene Suspension wurde auf zerstoßenes Eis gegossen und nach Abdampfen des Alkohols 50 cm³ konz. Salzsäure zugegeben. Der dabei erhaltene graue Niederschlag wurde abgenutscht, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gründlich gewaschen und anschließend mit Sodalösung digeriert. Das alkalische und das saure Filtrat wurden vereinigt, alkalisch gemacht und dann wiederholte Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels der vereinigten ätherischen Phasen verblieb kein Produkt. Der mit Sodalösung digerierte, getrocknete Niederschlag erwies sich in den üblichen Lösungsmitteln als unlöslich. Lediglich in siedendem Nitrobenzol trat eine klare Lösung der Substanz auf, die daraus jedoch bei geringer Abkühlung in feinen Nadeln auskristallisierte. Die aus Nitrobenzol auskristallisierte weisse Substanz erwies sich identisch mit dem Ausgangsmaterial. Demnach hatte also überhaupt keine Hydrierung stattgefunden. Die Wiederholung dieser Reduktionsversuche mit Natriumborhydrid zeitigte kein anderes Ergebnis, auch dann nicht, als zur Verwendung höhersiedender Lösungsmittel (z. B. Isoamyläther) übergegangen wurde.

3. Darstellung des Di-(2,5-dichlorphenyl-imino)-p-xylols (XIX)

38 g 2,5-Dichloranilin und 200 cm³ Äthanol gibt man in einen 500 cm³ Dreihalskolben, den man mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestattet hat. Hinzugetropt wird langsam unter Rühren die warme, äthanolische Lösung von 9.5 g Terephthalaldehyd.

Nach beendeter Zugabe des Dialdehyds, während der der Kolbeninhalt ständig dunkler wird, kocht man noch etwa acht Stunden unter Rühren am Rückfluss, wobei sich in zunehmendem Masse eine gelbe Verbindung abscheidet, die heiss abgenutscht wird. Der Nutschrückstand, bestehend aus feinen, zitronengelben Nadeln, wurde mehrmals mit warmem Äthanol durchgewaschen, um die in diesem Lösungsmittel löslichen Ausgangsstoffe zu entfernen. Nach Umkristallisieren der doppelten Schiffschen Base aus Ligroin, aus dem sie in schönen, zitronengelben Nadeln auskristallisiert, zeigt die trockene Substanz einen Schmelzpunkt von 231-232°C. Die Ausbeute beträgt 20 g (= 72.5% d. Th.).



Ber. : % Cl 33.64

Gef. : % Cl 33.40

Molekulargewicht n. Rast: 392 (370)

4. Darstellung des ω, ω' -Di-(2,5-dichloranilino)-p-xylols (XX)

a) Versuch der katalytischen Hydrierung der Verbindung XIX mit Platin als Katalysator

6.3 g (≈ 0.015 Mol) der Schiffschens Base vom Schmelzpunkt $231-232^\circ\text{C}$ brachte man mit 50 mg Platinoxyd und 100 cm^3 Eisessig in die Schüttelente. Innerhalb der ersten 15 Minuten des Schüttelns wurden 180 cm^3 Wasserstoff aufgenommen. Die weitere Gasaufnahme war nur noch spärlich und nach zwei Stunden mit einer Aufnahme von insgesamt 210 cm^3 (entspr. 181.2 cm^3 bei Normalbed.) beendet. Es wurde also nur etwa ein Viertel der für die Hydrierung der Verbindung nötigen Wasserstoffmenge ($\approx 778.5\text{ cm}^3$, 672 cm^3 reduziert) aufgenommen. (Ähnlich unbefriedigende Ergebnisse wurden für die meisten unserer synthetisierten Chlorverbindungen gefunden.)

b) Hydrierung mittels Lithiumaluminiumhydrid

In einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500 cm^3 Dreihalskolben wurden 1.5 g Lithiumaluminiumhydrid und 150 cm^3 absol. Äther gegeben. Dann liess man unter Rühren die gelbe Suspension von 4 g der zu hydrierenden doppelten Schiffschens Base in kleinen Portionen hinzulaufen. An der Einlaufstelle beobachtete man dabei eine Farbvertiefung von gelb nach orange, der aber rasch ein vollständiges Verschwinden der Farbe folgte. Nach beendeter Zugabe der Verbindung zur ätherischen Suspension des Lithiumaluminiumhydrids kochte man unter Rühren noch 5 Stunden am Rückfluss, destillierte etwa die Hälfte des Äthers über und goss den Kolbeninhalt auf ein Gemisch von etwa 2 Teilen gestossenem Eis und 1 Teil konzentrierter Salzsäure. Die Weiterverarbeitung erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von G. Reddelien und H. Daniloff (22), welche die Spaltung der Schiffschens Basen zum Gegenstand haben und nach Vorschriften aus „Houben-Weyl“ (23), die die Trennung der Spaltprodukte vom reduzierten Stoff behandeln. Danach wurde zunächst die salzsaure Suspension zur Entfernung des Äthers auf dem Dampfbad erwärmt und dann etwa 1-2 Stunden nahe am Sieden erhalten, um die etwa noch vorhandene Schiffsche Base zu hydrolysieren. Anschliessend wurde abgenutscht, der weissgraue Rückstand erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich in Natronlauge gegeben und 1 Stunde erwärmt. Nach dem neuerlichen Abnutschen und dem gründlichen Waschen des erhaltenen grauen Rückstandes mit Wasser wurde derselbe getrocknet und mit Äthanol digeriert, um die in Alkohol löslichen Hydrolysenprodukte der nicht reduzierten Schiffschens Base zu entfernen. Die anschliessend zur Kontrolle mit dem Rückstand durchgeführte Wasserdampfdestillation ergab keinerlei Spaltprodukte. — Den getrockneten Rückstand extrahierte man 8-10 Stunden im Soxhlet mit Äther, wobei sich im Extrahierkolben reichlich Kristalle fanden. Nach Abdestillieren des Hauptteils des Äthers bildete sich im Kolben ein dicker Kristallbrei, den man nun

abnutschte und mit wenig kaltem Äther einigemal durchwusch. Die Rohausbeute betrug 3 g (= 75% d. Th.).

Das Reduktionsprodukt liess sich gut aus Ligroin umkristallisieren, aus welchem es in gelblich-weissen Kristallen anfiel, die einen Schmelzpunkt von 149-150° zeigten.



Ber. :	%	Cl	33.3
Gef. :	%	Cl	33.02
Ber. :	%	N	6.57
Gef. :	%	N	6.42

Molekulargewicht n. Rast: 380

5. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-2,6-dichlor-p-phenylendiamins (XXI)

In einen mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter versehenen 500 cm³ Dreihalskolben wurden 20 g p-Chlorbenzaldehyd und 250 cm³ Äthanol gegeben. In diese vorgelegte, zum Sieden erhitzte Lösung, liess man unter Rühren langsam die alkoholische Lösung von 9 g 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin eintropfen. Nachdem 6 Stunden am Rückfluss unter Rühren gekocht worden war, schied sich im Kolben in zunehmender Menge ein goldgelbes Produkt ab. Nun wurde das Lösungsmittel eingeengt, der entstehende Kristallbrei abgenutscht und mit warmem und kaltem Äthanol durchgewaschen. Die so erhaltene doppelte Schiffsche Base kristallisierte man aus Ligroin um und hatte dann einen Schmelzpunkt von 135-136° C. Die Ausbeute betrug 12.2 g (= 61% d. Th.).



Ber. :	%	Cl	33.64
Gef. :	%	Cl	33.38

6. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-2,6-dichlor-p-phenylendiamins (XXII)

2 g Lithiumaluminiumhydrid und 150 ml absol. Äther gibt man in einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten Dreihalskolben. Hinzu lässt man unter Rühren langsam die Suspension von 8.5 g der doppelten Schiffschen Base des Versuches 4.) in Äther eintropfen. Unter kräftigem Rühren wird 5-6 Stunden am Rückfluss gekocht. Dabei entsteht aus dem goldgelben kristallinen Ausgangsmaterial eine viskose gelbbraune Masse. Das fast farblos gebliebene Lösungsmittel wird etwa zur Hälfte abdestilliert und der verbliebene Kolbeninhalt unter Rühren in ein Becherglas auf ein Gemisch von zerstossenem Eis und konzentrierter Salzsäure gegeben.

Die weitere Aufarbeitung des Ansatzes, so vor allem die Zerstörung noch vorhandenen Ausgangsmaterials durch Hydrolyse, die Abtrennung der hieraus resultierenden

Spaltstücke vom Reduktionsprodukt und die Isolierung des letzteren, geschah analog zu den auf S. 51 gemachten Angaben für die Hydrierung der dort angegebenen Schiffschen Base mit Lithiumaluminiumhydrid.

Das nach der Extraktion mit Äther im Soxhlet erhaltene hellbraune Produkt zeigt einen Rohschmelzpunkt von 80°. Wiederholt aus Ligroin umkristallisiert, erhält man das disecundare Diamin als weisse, rosa getönte kubische Kristalle vom Schmelzpunkt 81.5-82.5°. Die Ausbeute beträgt 7 g (= 82% d. Th.).

$C_{20}H_{16}N_2Cl_4$ (426)

Ber. : % Cl 33.33

Gef. : % Cl 33.20

7. Darstellung des Di-(p-chlorbenzal)-tetrachlor-p-phenyldiamins (XXIII)

Eine Suspension von 4.9 g (= 0.02 Mol) des nach dem Verfahren von O. Lustig und E. Katscher (24) aus p-Phenyldiamin und chloresulfonsaurem Natrium dargestellten Tetrachlor-p-phenyldiamin wurde zu 5.6 g (= 0.02 Mol) p-Chlorbenzaldehyd, gelöst in 100 cm³ Äthanol, langsam zugetropft. Die erhaltene graublaue Suspension kochte man dann 8 Stunden unter Rühren am Rückfluss. Dabei trat zum grossen Teil Lösung und Farbaufhellung ein. Nach Abdestillieren und anschliessen dem Abkühlen fielen im Kolben feine gelbe Nadeln aus, die abgenutscht wurden und nach dem Durchwaschen mit Äthanol und Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 234-235°C zeigten. Die Ausbeute betrug 4.2 g, was 42.8% der Theorie entspricht. Mit Cyclohexanol als einem höhersiedenden Lösungsmittel gelang es, die Ausbeute auf ca. 60% zu erhöhen.

$C_{20}H_{10}N_2Cl_6$ (491)

Ber. : % Cl 43.3

Gef. : % Cl 43.05

Molekulargewicht n. Rast: 463

8. Darstellung von Di-(p-chlorbenzyl)-tetrachlor-p-phenyldiamin (XXIV)

In einen mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührwerk versehenen Dreihalskolben werden 2 g Lithiumaluminiumhydrid (theoret. Menge 1.5 g) und 100 cm³ absol. Äther vorgelegt und unter Rühren erwärmt. Zu diesem siedenden grauweissen Kolbeninhalt wird die Suspension von 9.8 g (= 0.02 Mol) Di-(p-chlorbenzal)-tetrachlor-p-phenyldiamin in Äther in kleinen Anteilen langsam zugegeben. An der Eintropfstelle ist dabei eine kurzzeitige Orangefärbung zu beobachten. Nach beendeter Zugabe der zu reduzierenden Verbindung wird 5-6 Stunden unter Rühren am Rückfluss gekocht, dann die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert und der verbleibende Kolbeninhalt langsam unter Rühren auf ein Gemisch von Eis und konzentrierter Salzsäure gegossen. Die Weiterverarbeitung erfolgte analog zu der auf S. 51 für die innerhalb der Hydrierung der Schiffschen Base gemachten Angaben. Die dabei

nach 8-10stündiger Extraktion des Rückstandes mit Äther erhaltenen schönen weissen Prismen zeigten nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 158-159. 5°. Die Ausbeute betrug 6 g (= 61 % d. Th.).

$C_{20}H_{14}N_2Cl_6$ (495)

Ber.	%	Cl	43. 03
Gef.	%	Cl	42. 79

9. Darstellung des N,N,N',N'-Tetra-(p-chlorbenzyl)-p-phenylendiamins(XXVI)

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde analog zu der Vorschrift von R. Meldola und J. H. Coste (25) gearbeitet, die die Synthese des Tetrabenzyl-p-phenylendiamins behandelt. Hierfür legte man in einem mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500 cm³ Dreihalskolben 35 g p-Chlorbenzylchlorid vor und gab dazu die Lösung von 5. 5 g p-Phenylendiamin in 150 cm³ Äthanol. Anschliessend liess man, während man erwärmte, eine Lösung von 15 g Soda in 150 cm³ Wasser zutropfen. Unter Rühren wurde dann zum Sieden erhitzt und zwei Tage am Rückfluss gekocht. Inzwischen hatte sich im Kolben eine braune viskose Masse abgeschieden, die nach gründlichem Waschen mit Wasser, dreimal mit heissem Äthanol digeriert wurde. Dabei blieb der grösste Teil ungelöst. Dieser nun hellbraune, zähe Rückstand konnte aus heissem Eisessig zur Kristallisation gebracht werden und schmolz, nach Umkristallisieren zuerst aus Benzol und dann aus Ligroin bei 143. 5-144. 5°.

Die Ausbeute betrug 9 g (= 30 % d. Th.).

$C_{34}H_{28}N_2Cl_4$ (606)

Ber. :	%	Cl	23. 43
Gef. :	%	Cl	23. 01

10. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-benzidins (XXVIII)

Zunächst wurde N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-benzidin (XXVII) nach dem Verfahren von R. v. Walther und W. Raetz (26) durch Kondensation von 2 Molekülen p-Chlorbenzaldehyd mit 1 Molekül Benzidin in warmer alkoholischer Lösung dargestellt.

Dann gab man 2 g Lithiumaluminiumhydrid mit 150 cm³ absol. Äther in einen mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben. Zu dem erwärmten Kolbeninhalt liess man die Suspension von 8. 6 g N,N'-Di(p-chlorbenzal)-benzidin in 200 cm³ Äther in kleinen Anteilen einfliessen. An der Eintropfstelle trat dabei kurzzeitig eine Farbvertiefung nach orangerot ein. Nach beendeter Zugabe der zu hydrierenden Schiffschens Base kochte man unter Rühren noch 6 Stunden am Rückfluss. Anschliessend wurde die Hälfte des Äthers überdestilliert und der Kolbeninhalt unter Rühren auf ein Gemisch von zerstoßenem Eis und konzentrierter Salzsäure gegossen. Die Weiterverarbeitung der so erhaltenen grauweissen Suspension erfolgte analog zu der auf S. 51 angegebenen Vorschrift

für die Hydrierung einer Schiffschen Base. Das so erhaltene krümelige Produkt ergab nach 10stündiger Extraktion mit Äther ein hellgelbes Kristallinat, das, wiederholt aus Ligroin umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 193-194° zeigte. Die Ausbeute betrug 7 g (= 80% d. Th.).

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$ (433)

Ber. : % Cl 16.30

Gef. : % Cl 16.2

11. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-3,3'-dichlorbenzidins (XXIX)

In einem mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1 l Dreihalskolben wurden 20 g (= doppelten Überschuss) p-Chlorbenzaldehyd in 200 cm³ warmem Äthanol gelöst. Zu dieser Lösung gab man langsam in kleinen Anteilen die Suspension von 17 g (= etwa 0.033 Mol) 3,3'-Dichlorbenzidin in 200 cm³ Äthanol. Nach erfolgter Zugabe wurde 8 Stunden unter Rühren am Rückfluss gekocht. Während dieser Zeit waren reichlich gelbgrüne Kristalle ausgefallen. Man destillierte etwa die Hälfte des Äthanol ab, liess abkühlen und nutschte dann das Kristallinat ab. Nach Waschen mit wenig heissem und reichlich kaltem Äthanol wurde die Verbindung aus Ligroin umkristallisiert. Die daraus erhaltenen gelbgrünen Kristalle (Kuben) schmolzen bei 256-257° C. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 10 g, was 58.8% der Theorie entspricht.

$C_{26}H_{16}N_2Cl_4$ (498)

Ber. : % Cl 28.5

Gef. : % Cl 28.22

12. Darstellung von N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,3'-dichlorbenzidin (XXX)

10 g (= etwa 0.02 Mol) der zu hydrierenden doppelten Schiffschen Base, in 150 cm³ absol. Äther suspensiert, werden der in einem 500 cm³ Kolben befindlichen Lösung von 1.50 g (= 0.04 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 cm³ absol. Äther langsam zugetropft. Dabei wird ein Farbumschlag von gelbgrün über orange beim Eintropfen, nach gelb bei weiterem Rühren, beobachtet. Nach achtstündigem Kochen am Rückfluss wird etwa die Hälfte des Äthers abdestilliert, dann der gelbbraune Kolbeninhalt unter Rühren auf ein Gemisch von Eis und konz. Salzsäure gegossen. Die weitere Aufarbeitung des Ansatzes geschieht wiederum nach der Vorschrift auf S. 51. Das sich so ergebende krümelige grauweiße Produkt wird 10 Stunden mit Äther im Soxhlet extrahiert. Dabei kristallisiert ein weisslich bis beigefarbenes Produkt in Form feiner, glänzender Blättchen aus, das, aus Ligroin umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 172.5-173.5° zeigt. Die Ausbeute beträgt 7 g (= 70% d. Th.).

$C_{26}H_{20}N_2Cl_4$ (502)

Ber. : % Cl 28.28

Gef. : % Cl 27.8

Ber. : % N 5.57

Gef. : % N 5.44

Molekulargewicht n. Rast: 478.

13. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-3,5,3',5'-tetrachlorbenzidins (XXXI)

In einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen 1 l Dreihalskolben wurden 28 g (= 0.2 Mol) p-Chlorbenzaldehyd und 200 cm³ Cyclohexanol eingefüllt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. In einen anderen Kolben gab man 21.5 g (= 0.060 Mol) 3,5,3',5'-Tetrachlorbenzidin, das nach W. Schlenk (27) dargestellt worden war, zu 300 cm³ Cyclohexanol, erhitzte unter Rühren auf 120-130°, füllte die heisse Suspension in einen hitzebeständigen Tropftrichter und liess dieselbe dann in kleinen Anteilen unter Rühren in die siedende Lösung des p-Chlorbenzaldehyds in Cyclohexanol einlaufen. Dabei nahm der Kolbeninhalt zusehends eine dunkelgelbe Farbe an. Nach achttündigem Rühren und Kochen am Rückfluss, während dem sich goldgelbe Nadelchen innerhalb der Lösung abgeschieden hatten, wurde das Cyclohexanol bis auf etwa ein Viertel seines Volumens abdestilliert. Den im Kolben sich sammelnden gelben Kristallbrei nutschte man ab und wusch ihn gut mit wenig Äther und Äthanol aus. Aus Ligroin wiederholt umkristallisiert, zeigte die in feinen goldgelben Nadeln vorliegende Verbindung einen Schmelzpunkt von 229-230°C. Die Ausbeute betrug 23.5 g (= 62.8% d. Th.).

C₂₆H₁₄N₂Cl₆ (567)

Ber. : % Cl 37.6

Gef. : % Cl 37.42

14. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,5,3',5'-tetrachlorbenzidins (XXXII)

1. 50 g (= 0.04 Mol) Lithiumaluminiumhydrid und 150 cm³ absol. Tetrahydrofuran werden in einen 500 cm³ Dreihalskolben vorgelegt, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestattet ist. Hinzugegeben wird langsam in kleinen Portionen aus dem Tropftrichter die Suspension von 11.3 g (= 0.02 Mol) getrocknetem 3,5,3',5'-Tetrachlorbenzidin in 200 cm³ absol. Tetrahydrofuran. Dabei verschwindet die gelbe Farbe der zugegebenen Suspension nach anfänglicher Farbvertiefung innerhalb kurzer Zeit. Nach beendeter Zugabe der zu hydrierenden Substanz wird 8-10 Stunden unter Rühren am Rückfluss gekocht, dann das Lösungsmittel bis auf etwa ein Drittel abdestilliert und schliesslich der Kolbeninhalt unter Rühren auf ein Gemisch von Eis und konzentrierter Salzsäure gegossen. Dabei fällt eine weiss-graue Substanz aus. Auch hier wird die weitere Aufarbeitung analog zu der der vorhergehenden Versuche vorgenommen.

Das bei der Extraktion des erhaltenen weiss-grauen Produkts mit Äther anfallende Kristallisat wurde wiederholt aus Ligroin umkristallisiert. Die feinen weissen Blättchen zeigen einen Schmelzpunkt von 231-232°.

Die Ausbeute beträgt 8 g (= 70.2% d. Th.).

C₂₆H₁₈N₂Cl₆ (571)

Ber. : % Cl 37.3

Gef. : % Cl 37.6

15. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-p,p'-diamino-diphenylmethans (XXXIII)

30 g (= etwa 0.2 Mol) p-Chlorbenzaldehyd wurden mit 200 cm³ Äthanol in einen mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter versehenen 1 l Dreihalskolben gegeben. In diese, zum Sieden gebrachte Lösung liess man unter Rühren die Suspension von 20 g (= 0.1 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan in 200 cm³ Äthanol, in kleinen Anteilen einlaufen. Nach kurzer Zeit schieden sich innerhalb der Lösung weisse kristalline Blättchen ab. Nach fünfstündigem Kochen am Rückfluss wurde etwa die Hälfte des Äthanol abdestilliert und der Kolbeninhalt abgenutscht. Den Rückstand, der erst mit warmem Äthanol gewaschen wurde, kristallisierte man aus Ligroin um. Die dabei erhaltenen perlmutartig glänzenden Blättchen schmolzen bei 183-184°. Die Ausbeute betrug 35.5 g (= 80.1% d. Th.).

C₂₆H₂₀N₂Cl₂ (443)

Ber. : % Cl 16.02

Gef. : % Cl 15.90

16. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-p,p'-diaminodiphenylmethans (XXXIV)

In einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500 cm³ Dreihalskolben gibt man zu 2 g (= etwa 0.05 Mol) Lithiumaluminiumhydrid 150 cm³ absol. Äther. In die zum Sieden gebrachte Lösung lässt man über den Tropftrichter unter ständigem Rühren die Suspension von 11 g (= 0.025 Mol) N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-p,p'-diaminodiphenylmethan und 200 cm³ Äther in kleinen Portionen einfliessen. Nach sechsstündigem Kochen am Rückfluss wird etwa die Hälfte des Äthers überdestilliert, dann der Kolbeninhalt auf ein Gemisch von Eis und Salzsäure gegossen. Die entstehende salzsaure Suspension wird wiederum analog zu den auf S. 51 gemachten Angaben aufgearbeitet. Durch Ätherextraktion des so erhaltenen weisslichen, krümeligen Produkts gelangt man zu einer weissen, blättrig-kristallinen Verbindung, die, wiederholt aus Ligroin umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 106-107° hat.

C₂₆H₂₄N₂Cl₂ (447)

Ber. : % Cl 15.88

Gef. : % Cl 15.62

Ber. : % N 6.26

Gef. : % N 6.28

17. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-3,3'-dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethans (XXXV)

In einen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen 500 cm³ Dreihalskolben wurden 14 g (= 0.1 Mol) p-Chlorbenzaldehyd und 200 cm³ Äthanol

gegeben. In diese zum Sieden erhitzte Lösung liess man die alkoholische Suspension von 13.5 g (= 0.05 Mol) 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan in kleinen Anteilen zufließen. Anschliessend wurde 8 Stunden unter Rühren am Rückfluss gekocht und dann das Lösungsmittel etwa bis zur Hälfte abdestilliert. Das im Kolben in feinen weissgelben Kriställchen ausgefallene Produkt nutschte man ab und wusch es mit kaltem Äthanol. Aus Ligroin wiederholt umkristallisiert, zeigte das resultierende weissgelbe Kristallpulver einen Schmelzpunkt von 156-157°. Die Ausbeute betrug 16 g (= 62.5% d. Th.).

$C_{27}H_{18}N_2Cl_4$ (512)

Ber. : % Cl 27.73

Gef. : % Cl 27.51

18. Darstellung des N,N'-Di-(p-chlorbenzyl)-3,3'-dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethans (XXXVI)

Man gibt 1.50 g (= 0.04 Mol) Lithiumaluminiumhydrid und 150 cm³ absol. Äther in einen mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500 cm³ Dreihalskolben. In die zum Sieden erhitzte Lösung lässt man in kleinen Anteilen die weissgelbe Suspension von 10 g (= etwa 0.02 Mol) N,N'-Di-(p-chlorbenzal)-3,3'-dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan in 200 cm³ absol. Äther einfließen. Der bald weissgrau gewordene Kolbeninhalt wird 8 Stunden am Rückfluss unter Rühren gekocht, und dann arbeitet man ihn wiederum, wie auf S. 51 ausführlich dargelegt, auf. Das dabei erhaltene weissliche krümelige Produkt wird 10 Stunden mit Äther extrahiert und das anfallende fahlweisse Kristallisat wiederholt aus Ligroin umkristallisiert, das dann einen Schmelzpunkt von 83-84° zeigt.

$C_{27}H_{22}N_2Cl_4$ (516)

Ber. : % Cl 27.52

Gef. : % Cl 27.43

Kryoskopische Messungen

1. Allgemeines:

Das für die kryoskopischen Untersuchungen verwendete Benzol wurde in der von H. Panni (28) beschriebenen Weise gereinigt. Bei allen Versuchen wurde die Lösung um 1° unterkühlt und dann der Magnetrührer eingeschaltet. Als kryoskopische Konstante wurde der Wert 5,07 der Berechnung von ΔT bzw. des Molekulargewichts zugrunde gelegt. Zur Prüfung der Apparatur und der verwendeten Konstanten wurden mehrere Testmessungen mit dem, den osmotischen Anomalieeffekt nicht zeigenden Phenanthren, durchgeführt. Dabei wurde z. B. in Lösungen von 0,059% bis 0,122% als Mittelwert 168,5 gefunden, während das berechnete Molekulargewicht 178,2 ist. Diese Testmessungen wurden des öfteren während der kryoskopischen Untersuchung der synthetisierten Substanzen wiederholt.

2. Tabellen der kryoskopisch erhaltenen Messwerte

a) Erläuterungen zu den folgenden Tabellen:

Konz bedeutet die in Gewichtsprozenten
angegebene Konzentration

ΔT gibt die nach dem Raoult'schen Gesetz
berechnete Gefrierpunktsdepression
wieder

$\Delta T'$ bezeichnet die gefundene Gefrier-
punktsdepression

M' ist das gefundene Molekulargewicht

b) Messwerte:

Substanz XIX MG. : 422

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.121	15	32	192	1.083	1.176	1.505
0.084	10	23	184	0.924	1.000	1.362
0.051	6	16	162	0.708	0.778	1.204

Substanz XX Mg. : 426

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.108	13	25	219	1.033	1.114	1.398
0.098	12	30	166	0.991	1.079	1.477
0.081	10	28	147	0.908	1.000	1.447

Substanz XXII Mg. : 426

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.110	13	28	200	1.041	1.114	1.447
0.076	9	23	168	0.881	0.954	1.362
0.059	7	19	158	0.771	0.845	1.279

Substanz XXIV MG. : 495

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.248	25	54	232	1.395	1.398	1.732
0.121	12	35	175	1.083	1.079	1.544
0.086	9	26	167	0.935	0.954	1.415
0.057	6	30	96	0.756	0.778	1.477

Substanz XXV MG. : 468

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.123	13	32	195	1.090	1.114	1.505
0.092	10	23	202	0.964	1.000	1.362
0.064	7	15	216	0.806	0.845	1.176

Substanz XXVI MG. : 606

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.124	10	27	233	1.093	1.000	1.431
0.108	9	25	219	1.033	0.954	1.398
0.071	6	16	226	0.851	0.778	1.204
0.065	5	12	275	0.813	0.699	1.079

Substanz XXVIII MG. : 433

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.115	13	32	182	1.061	1.114	1.505
0.063	7	19	169	0.799	0.845	1.279
0.054	6	20	138	0.732	0.779	1.301

Substanz XXX MG. : 502

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.460	46	100	233	1.663	1.663	2.000
0.236	24	80	150	1.373	1.380	1.903
0.115	12	33	176	1.061	1.079	1.519
0.069	7	24	146	0.839	0.845	1.380

Substanz XXXI MG : 567

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.122	11	26	237	1.086	1.041	1.415
0.104	9	32	165	1.017	1.954	1.505
0.055	5	19	148	0.740	0.699	1.279

Substanz XXXII MG. : 571

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.158	14	31	259	1.199	1.146	1.491
0.101	9	21	246	1.004	0.954	1.322
0.098	9	25	196	0.991	0.954	1.398
0.049	4	19	133	0.690	0.602	1.279

Substanz XXXIV MG. : 447

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.108	12	26	210	1.033	1.079	1.415
0.080	9	22	182	0.903	0.954	1.342
0.042	5	12	177	0.623	0.699	1.079

Substanz XXXV MG. : 512

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.126	13	29	226	1.100	1.114	1.462
0.103	10	31	168	1.013	1.000	1.491
0.064	6	21	155	0.806	0.778	1.322

Substanz XXXVI MG. : 516

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\log c \cdot 10^2$	$\log \Delta T \cdot 10^3$	$\log \Delta T' \cdot 10^3$
0.114	11	29	199	1.057	1.041	1.462
0.076	7	23	166	0.881	0.845	1.362
0.063	6	21	153	0.799	0.778	1.322

Literaturverzeichnis

- 1) F. KLAGES, E. MERGENTHALER, H. HAURY B. 81, 400 (1948)
- 2) F. KLAGES, K. MÖHLER B. 81, 411 (1948)
- 3) F. MUHR B. 28, 3217 (1895)
- 4) HUANG MINLON Am. Chem. Soc. 70, 2802 (1943)
- 5) HUANG MINLON Org. Reakt. Vol. IV S. 385
- 6) F. BAUM B. 28, 3208 (1895)
- 7) Ch. DUFRAISE, A. VELLUZ Bull. Soc. chim. (5) 9, 171 (1942)
- 8) J. DASCH Dissertation München (1956) S. 6
- 9) J. DASCH Dissertation München (1956) S. 26
- 10) B. M. MIKHAILOV, A. N. BLOKHINA Chem. Abstr. 44, 2964 b (1950)
- 11) H. STETTER, W. NEUMANN B. Heft 8, 1922 (1956)
- 12) J. C. SHIVERS Am. Chem. Soc. 69, 121 (1947)
- 13) J. DASCH Dissertation München (1956) S. 28
- 14) J. VITZTHUM Dissertation München (1957)
- 15) B. WITKOP, J. W. PATRICK Am. Chem. Soc. 74, 3861 (1952)
- 16) GATTERMANN-WIELAND Die Praxis des organischen Chemikers
34. Aufl. (1952) S. 332
- 17) F. KLAGES, F. KIRCHNER, J. FESSLER A. 541, 17 (1939)
- 18) E. D. BERGMANN, D. LA VIE,
S. PINCHAS Am. Chem. Soc. 73, 5662 (1952)
- 20) R. C. FUSON, W. C. HAMMANN Am. Chem. Soc. 74, 1628 (1952)
- 21) H. BEYER, H. FRITSCH B. 74, 496 (1941)
- 22) G. REDDELIEN, H. DANILOFF B. 54, 3132 (1921)
- 23) HOUBEN-WEYL Methoden der organischen Chemie,
Bd. VII 1 455 (1954)
- 24) O. LUSTIG, E. KATSCHER M. 48, 89-96 (1927)
- 25) R. MELDOLA, J. H. COSTE Chem. Soc. 55, 600 (1889)
- 26) R. v. WALTHER, W. RAETZE J. pr. Ch. 2 65, 265 (1902)
- 27) W. SCHLENK A. 363, 334 (1908)
- 28) H. PANNI Diplomarbeit München (1956)

Lebenslauf

Am 12. 7. 1921 wurde ich in München als Sohn des Kaufmanns Gustav Hofer und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Knorr, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule, der Maria-Theresia Oberrealschule in München und nach Ableistung eines nahezu fünfjährigen Kriegsdienstes, nahm ich, nach dem Erwerb des Reifezeugnisses, mein Studium an der Universität München auf. Im Juli 1952 bestand ich das Diplomchemiker-Vorexamen und im Februar 1955 das Diplomchemiker-Hauptexamen. Von Mai 1955 bis Mai 1958 führte ich die vorliegende Arbeit durch.

